9356

IV

M. Smoluchowski

O ruchach Browna

Brulion pracy dla „Prac mat.-fiz." doktorska (1914) [Dr. s. 187–267] 1

„O fluktuacjach termodynamicznych i ruchach Browna"

O ruchach Browna ~~[illegible]~~ oraz innych zjawiskach fluktuacyi termodynamicznych.

Ruchy Browna oraz inne przykłady zjawiska fluktuacyi termodynamicznych.

~~[illegible]~~

I (Wstęp)

~~[illegible]~~ Indukcyjny charakter fizyki pociąga za sobą tę konsekwencję że

Żadnej ~~teoryi~~ hipotezy w fizyce ~~udowodnić~~ nigdy nie możemy udowodnić w tem znaczeniu jak używamy słowa „dowód" ~~udowodniony twierdzenie~~ w matematyce, ~~[illegible]~~ ~~(nie możemy nawet)~~ mówić o prawdziwości ~~[illegible]~~ teoryi fizycznych ani nawet o jej prawdopodobieństwie, a pojęcie „experimentum crucis" należy uważać za przeżytek dawniejszych naiwniejszych czasów.

Mimo to zdarza się dość często że ~~tak~~ uzyskujemy tak ~~[illegible]~~ potwierdzenie pewnej teoryi, tak zadziwiające ~~[illegible]~~ sprawdzenie wniosków, początkowo ~~[illegible]~~ wykraczających poza [illegible],

~~[illegible]~~

że zdaje się nam jakoby nasze zaufanie do danej teoryi uzyskało podstawy wprost namacalne — choć ~~[illegible]~~ wiemy że nauka ~~[illegible]~~ zawsze pod bezwzględną [illegible].

→ Tak zapewne nie ma fizyka któryby nie wierzył w

Tak np. wydaje się fizykom ~~[illegible]~~ niemożliwem wątpić o prawdziwości molekularnej teoryi zjawisk [illegible].

~~[illegible]~~ (do tej kategorii zjawisk, ~~[illegible]~~ można za „dowody" takie ~~[illegible]~~ a mianowicie ~~[illegible]~~ gazów rozrzedzonych i zjawiska fluktuacyi termodynamicznych.

Badania nad gazami rozrzedzonymi ~~[illegible]~~ wykazały znaczenie istotne ~~[illegible]~~ drogi swobodnej drobin ~~[illegible]~~ (struktury gazów. Już ~~[illegible]~~ Pomiary ~~Badania~~ Maxwella, a później Kundta i Warburga stwierdziły nieprawdopodobnie brzmiący ~~[illegible]~~ że lepkość gazu nie zależy od ~~[illegible]~~ stopnia jego rozrzedzenia, ~~[illegible]~~ że natomiast ~~[illegible]~~ przy wielkich rozrzedzeniach występuje ślizganie się gazu wzdłuż ścian naczynia, (gdy droga swobodna jest porównalna z rozmiarami naczynia)

Zupełnie analogiczne zjawiska znalazłem, zgodnie z teoryą, ~~[illegible]~~ w zakresie przewodnictwa cieplnego i zwróciłem ~~[illegible]~~ uwagę na to że ~~[illegible]~~ w gazach bardzo „ultra-rozrzedzonych" ultrarozrzedzonych — t.j. gdy droga swobodna wykracza ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ uwagę na to — (przewodnictwo cieplne zjawisko powinno się odbywać w sposób zupełnie różny od normalnego, a mianowicie podobnie jak ~~[illegible]~~ promieniowanie ciepła. ~~[illegible]~~ Dzięki postępom udoskonalenia ~~[illegible]~~ techniki (pompa Gaedego, itd.) Knudsen zdołał doświadczalnie stwierdzić te wnioski ~~[illegible]~~ i nadto ~~[illegible]~~ wykrył jeszcze jakoteż inne ciekawe konsekwencye teoryi, odnoszące się do transpiracyi ciał radiometrycznych w gazach rozrzedzonych w ~~[illegible]~~, a Gaede w ostatnich latach ~~[illegible]~~ te badania jeszcze dalej poprowadził i wyzyskał je do wybudowania nowej słynnej „pompy molekularnej".

Tak sobie będziemy nadal zawsze uważać w sposób ogólny (wszystkich niezależnie) wielkie wahania teorji kinetycznej, przewidującej występowanie zjawisk całkiem odmiennych od normalnego zachowania się gazów i zupełnie przypadkowych z punktu widzenia tych, którzyby teorję kinetyczną chcieli odrzucić.

*) Używamy słowa indeterminizm dla oznaczenia że pewne zjawisko zależy od okoliczności nie przystępnych naszej bezpośredniej kontroli doświadczalnej (t.j. położeń i prędkości wszystkich atomów), przyjmujemy wszakże iż od tych okoliczności zależy w sposób prawidłowy – więc nie jest to właściwie indeterminizm w filozoficznem znaczeniu słowa.

Nie tylko kierunek prędkości drobinowych jest przypadkowy, ale tak samo wielkość ich, które się wahają koło pewnej wartości średniej i tylko ta średnia wartość jest ściśle określona przez temperaturę ciała. Jest to pierwszy przykład zjawisk które dotyczą (mikroskopijnej obserwacji dostępnej) (określonych ogólną nazwą) fluktuacyj, i którymi w niniejszym studyum bliżej zająć się zamierzamy.

Jakkolwiek wreszcie jest jednak doświadczalne sprawdzenie owych ruchów jako dowód słuszności nowych poglądów o budowie drobin jednak przewidywań teorji kinetycznej

przecież ogólne znaczenie badań nad fluktuacjami dwu kategorji zjawisk posiada jeszcze wiele donioślejsze, gdyż wiążą się one bezpośrednio z zasadniczym poglądem teorji kinetycznej na zjawiska makroskopijne materjalnych *) który w przeciwstawieniu do poglądu termodynamicznego podkreśla pewien indeterminizm i wymagający wprowadzenia pojęcia przypadku i prawdopodobieństwa w zakres fizyki.

W klasycznej teorji kinetycznej wyrażający się ogólnie w użyciu statystycznej metody rozumowania, a ów indeterminizm dobitnie objawia się / uwydatnia się w Maxwella prawie rozkładu prędkości drobinowych.

Genialna myśl Maxwella wprowadziła zupełnie nowy rys w rozwój teorji kinetycznej, ale znaczenie jego długo ograniczało się do teorji, gdyż obliczano tylko średnie wartości prędkości, nie znano sposobu bezpośredniego doświadczalnego określenia jej, a tem mniej stwierdzenia doświadczalnego sprawdzenia maxwellowskiego prawa rozkładu.

Pod tym względem dopiero ostatnie lata przyniosły znaczny postęp gdyż poznano bezpośredni sposób sprawdzania obliczonych wartości prędkości drobinowych — a pośrednio także prawa rozkładu — badania rozpoczęte niegdyś przez Lorda Rayleigha i Michelsona nad szerokością linij widmowych, która na mocy prawa Dopplera musi odzwierciedlać rozkład prędkości drobin świecących będących źródłem światła. Jeżeli światło pochodzi z gazów jednoatomowych, (w których prędkości obliczone i zmierzone przez francuskich fizyków Fabry i Buisson zgadzają się ...) Pomiary dokonane przez francuskich fizyków Fabry i Buisson w roku 1912 przy użyciu widmowe He, Kr ... rozrzedzonych gazów jednoatomowych (pobudzonych do świecenia w rurkach Geisslera) dały wyniki najzupełniej zgodne z obliczeniami teoretycznymi średnich prędkości drobinowych, tak że uzyskano tym sposobem nowe ... Metoda ta jednak i dotąd jeszcze nie jest tak dalece wydoskonalona, żeby mogła posłużyć jako kontrola prawa rozkładu prędkości.

*) Richardson
Millikan

W rozwoju teorji kinetycznej właśnie ów indeterminizm prawa rozkładu prędkości stanowił najwyższą trudność, która przez pewien czas tak dalece zdyskredytowała tę teorję, że liczba zwolenników jej stopniała do nieznacznego grona pod koniec XIX wieku. Wnet zdawało się, że owa nieokreśloność zjawisk elementarnych drobinowych musi za sobą pociągać także pewną nieokreśloność wypadkowych zjawisk makroskopijnych, najzupełniej sprzeczną z doświadczeniem, które codziennie przekonuje nas tak dalece o prawidłowości zjawisk fizycznych, że uważamy ją za pewnik niewzruszony.

Wstęp

Odchylenie średnie || układ drobin Smol. Hertz Svedb. Ilijin Epst. | opalesc.

układ w polu ciężk. ogólny wzór, pole sprężyste emulsje w polu magnet. etc.

Odchylenia wstrzymane

Przyczyny [zmiany] odchyleń, według Ornsteina w polu indiffer.

Fluktuacje „niezbadane" Schroedinger, Tammann, Epplen

Nieodwracalność i perpetuum mobile

(tylko o jej wyższej lub niższej użyteczn...

~~Kiedy~~ twory poznania ~~tak~~

kiedy nauka nie była jeszcze (przeważ. kiedy to sceptycyzm ... tak jak dzisiaj)

przyjmuje ~~z absolutną pewnością~~

Jak astronom dzisiejszy ~~uważa~~ system Kopernikański ~~za~~ jako bezwzględnie pewny.

choć filozof słusznie każdy twór uważać będzie tylko za obraz zjawisk przyrody, do pewnego stopnia naszym wrażeniom odpowiadający

Do (~~takich~~ [nawet]) twory takie ... wzbudzają ... zaufanie przybyło w naszych czasach także Kinet. Th. mat.

~~[illegible]~~

Zyskała ona, po dłuższym okresie upadku, jaskrawe potwierdzenie, niespodziane „zwrócenie", a ... trwałość kategorji

(i tem samem ...

dające się ilościowo przedstawić jako funkcja długości drogi ~~[illegible]~~ swobodnej

XVI

~~[illegible]~~ Najdobitniej występuje ta sprzeczność w zarzucie postawionym pierwszy raz zdaje się przez Loschmidta, ~~że wszystkie zjawiska odwracalne musiałyby być~~ o odwracalności zjawisk kinetycznych. (pod założeniem konserwatywnych sił elementarnych). Zdawałoby się że (odwrócenie wielkich w danej chwili układu wszystkich ~~każdej~~ prędkości drobinowych ~~mogłaby~~ (sprowadziłoby po pewnym czasie do chwilowego początkowego układu prędkości wszystkich drobin) mógłby

nastąpić ~~[illegible]~~ kierunek przeciwny

a wtedy zjawisko całe musiałoby przebiegać w sposób odwrotny niż w rzeczywistości — ~~[illegible]~~
a taki przebieg odwrotny tworzyłby zatem
sprzeczność z twierdzeniem termodynamiki o ~~[illegible]~~ bezustannym wzrastaniu entropii.

~~[illegible]~~ Pokrewny w treści zarzut (~~[illegible]~~) odmienny pod względem formy zarzut (przeciwko teoryi kinetycznej) podniósł Zermelo 1896 powołując się na twierdzenie Poincarégo według którego ruchy (systemów skończonych, konserwatywnych) są „quasi-periodyczne", gdyż (po upływie pewnego skończonego okresu ~~czasu~~ w obrębie którego) współrzędne wszystkich punktów materyalnych zbliżą się dowolnie blisko do (wartości swych początkowych. Więc i z tego wynikałoby że entropia z czasem musiałaby powrócić do wartości początkowej?

Boltzmann wprawdzie ~~[illegible]~~ usiłował wytłumaczyć te sprzeczności w ten sposób że ~~[illegible]~~ przebieg „odwrotny" (z punktu termodynamiki) jest wprawdzie możliwy ale nadzwyczajnie nieprawdopodobny, że ów (quasi-period) okres (Poincaré – Zermelo) jest (w przypadkach praktycznych) okresem ~~[illegible]~~ niesłychanie długim (n.p. 10^{10} lat!), ~~i wogóle w skutek~~ tak że nie możemy się spodziewać żebyśmy kiedykolwiek spostrzegli owe zboczenia od normalnego przebiegu zjawisk. Nie da się jednak zaprzeczyć że wywody Boltzmanna posiadały jeszcze liczne wady; ~~[illegible]~~ ~~zastosowana~~ metoda (którą najczęściej używał; która polega na) (matematyczna) używaniu twierdzenia o prawdopodobieństwie

~~*) Tak np. metoda użyta do dowodzenia prawa rozdziału energii za pomocą [illegible]~~

uzasadnienie jest tylko pod założeniem że gaz jest nieodwracalnych zjawisk cieplnych, opiera się na hipotezie „nieporządku drobinowego" (molekularer Unordnung) albo przyjmowaniu że (dąży stan jego zawsze do coraz większego nieporządku; hipotezie tej) słusznie zarzucano niejasność, mnie zdaje się ona ~~[illegible]~~ (którą także inni np. Planck uważa za niezbędną) niezbędną a co więcej niesprzeczną (Peter ...).

(Akcyza w sprawie indeterminizmu dała się już niejasności tej) H. K.

~~[illegible]~~ Owe sprzeczności, które w ściślejszej formie podkreślali zwłaszcza podnosili zwolennicy ~~[illegible]~~ szkoły energetycznej, uznającej bezwzględną ścisłość praw termodynamiki — ~~[illegible]~~ (Ostwald, Duhem, Mach, Helm,) przyczyniły się bardzo do tego że pod koniec ubiegłego wieku liczba zwolenników teoryi kinetycznej stopniała do bardzo nielicznej gromady wiernych i panowała opinia że teorya owa jest przeżytkiem skazanym na zagładę.

*) Peter Boltz. ... Zeppe..

Zastanowiło to wprawdzie że w roku 1901 jeden z ~~[illegible]~~ najgenialniejszych badaczy na polu termodynamiki Gibbs wydał dzieło ~~[illegible]~~ Elementary principles of stat.

którego tendencyą było udowodnić że ~~[illegible]~~ (zasady mechaniki statystycznej wydają istotnie muszą się zbiorowiska)

zachowywać w sposób zgodny z zasadami termodynamiki i że owe zboczenia przewidywane przez kinetyczną teoryę gazów (w wypadkach dostępnych doświadczeniu ~~naszemu~~ pozostały niedostrzegalne), gdyż wobec olbrzymiej liczby drobin prawo wielkich liczb musi się sprawdzić z wielką dokładnością.

Metody [matematyczne] (Gibbs'a pod ~~niejednym~~ [niektórymi] względami wyższe stoją od metod Boltzmanna, ale i w nich ~~pokazują~~ [znajdują] się pewne luki argumentacyi [logicznej], wypełnione ~~[illegible]~~ [rozumowaniem] poglądami intuicyjnemi, tak że i one sceptyków, wątpiących o możliwości pogodzenia pojęć kinetycznych z termodynamiką, nie zdołały przekonać.

Przyznać musimy że i dzisiaj ~~jeszcze~~, mimo późniejszych ślicznych prac [różnych autorów] (Einstein, Hertz, Ehrenfest, Ornstein) i inni), nie wszystkie jeszcze trudności znalazły całkowite wyjaśnienie i w mechanice statystycznej jeszcze pozostaje pole do [unowocześnienia] utrwalenia struktury logiczno matematycznej.

~~[illegible]~~ [Mimo to] w ciągu ostatniego dziesięciolecia taki zupełny przewrót nastąpił w poglądach świata naukowego na wartość teoryi kinetycznej, że w roku 1908 nawet dawny zaciekły jej przeciwnik [Ostwald] otwarcie przyznał jej wyższość *) i dzisiaj [~~[illegible]~~ ~~[illegible] nowej teoryi fizycznych~~ [illegible] ~~to dziś dziś dała~~] [że dzisiaj teorya kinetyczna] uznać za odzyskała w zupełności znaczenie podstawowego poglądu dla fizyki materyi.

~~A~~ To [zaś wszystko] zawdzięczać należy nie [usunięciu wszelkich] ~~[illegible]~~ [braków] wyjaśnieniu wielkich trudności (mechaniki statystycznej, lecz po wyczerpującej subtelnej analizy) ciężkich przedewszystkiem wpływowi potężnego rozwoju teoryi elektronowej, — ~~[illegible]~~ głównie zaś tym badaniom które wykazały że owe przewidywane przez ~~teoryę~~ kinetyczną „zboczenia" [fluktuacye] faktycznie istnieją. ~~i tym sposobem~~ [To stanowi główne znaczenie tych zjawisk fluktuacyjnych że one] dawny spór z termodynamiką stanowczo rozstrzygnęły tejże ~~[illegible]~~.

II. Dowodzą one że parametry termodynamiczne [makroskopijne] nie wystarczają do dokładnego określenia stanów układów materyalnych, i że indeterminizm ~~układów~~ [elementarnych] zjawisk drobinowych (takie w ~~[illegible]~~ [dostrzegalny sposób] ~~[illegible]~~ w ~~[illegible]~~ [odstępach]) od normalnego przebiegu zjawisk nie jest wytworem wyobraźni fizyka teoretyka tylko że pokazuje się)

Tym samem usprawiedliwia się statystyczna metoda [argumentacyi i związany z nią rachunek] rozumowania, oparta na pojęciach prawdopodobieństwa w całej fizyce jako właściwy sposób rozumowania, a termodynamika i wogóle wielkie ~~[illegible]~~ prawa odnoszące się do ciał materyalnych*) schodzą do rzędu przybliżonych ogólnych reguł przeciętnego przebiegu [odpowiedni sposób] ~~[illegible]~~ zjawisk.

*) z wyjątkiem samych praw mechaniki, nie mamy prawa przesądzać. Kto wie czy czasem nie ~~[illegible]~~ [illegible] że istnieją także zjawiska przeciętne lub równania Lorentza na skutek [illegible] układów

mnohotvárnosti zmenšováním
entropie v systému i okolí

ofelie tvrzení jiho
(s rozumný vyní závěry již na
~~[illegible]~~ intuici a ne na rozumu, a)

II

Fluktuacye gęstości

Sądzę, że najprostszym rodzajem fluktuacyj jest ten, który systematycznie studyowałem w r. 1904: fluktuacye gęstości gazu (idealnego) znajdującego się w stanie równowagi termodynamicznej; w porównaniu z innymi zjawiskami tem się odznacza, że w tym wypadku można go zanalizować teoretycznie prostym sposobem bezpośrednim, nie uciekając się wcale do ogólnych twierdzeń mechaniki statystycznej. W klasycznej teoryi kinetycznej przyjmuje się zazwyczaj, że liczba drobin zawartych w pewnej objętości gazu jest proporcyonalna do tejże objętości, tak jakgdyby chodziło o substancyę ciągłą, i wszystkie obliczenia Maxwella, Boltzmana, a nowszych czasów Langevina, jeszcze J. J. Thomsona itd. opierają się na tem założeniu.

Widocznie jednak przyjęcie takie nie jest usprawiedliwione z powodu nieciągłości drobinowej, gdy chodzi o przestrzenie tego samego rzędu wielkości jak odległości drobinowe, ale nawet i już w większych przestrzeniach wadliwość jego musi wystąpić, gdyż drobiny w gazie idealnym nie będą ułożone w regularnych odstępach — jak to zapewne ma miejsce w kryształach — a w skutek tego muszą wystąpić przypadkowe nagromadzenia i rozrzedzenia, tylko zupełnie „przypadkowe". Wpływ przypadku można w tym razie ocenić w następujący sposób:

Jeśli w naczyniu o objętości V wyodrębnimy jedną drobinę, ówczes prawdopodobieństwo, aby (w części v znajdowała się chwilowo) wynosi [illegible] $\frac{vn}{V}$ jeśli liczba tychże jest n się albo drobina a albo b albo c ...

Jeśli nam jednak nie chodzi o indywidualność naszych n drobin, prawdopodobieństwo aby z pośród N drobin zamkniętych w V właśnie n się znajdowało w v [illegible] pewnej, aby owa chwilowo się znajdowała w części owego naczynia (posiadającej objętość v), wynosi będzie $\frac{v}{V}$.

Uwzględniając drugą drobinę b, trzecią c, ... otrzymamy z tą (dla niezależnych prawdopodobieństw) samo wyrażenie, gdyż założenie (że mamy do czynienia z gazem idealnym wyklucza istnienie sił międzydrobinowych) nie wywierają one na siebie żadnych sił.

Prawdopodobieństwo, aby równocześnie wszystkie (pierwsza, druga, trzecia .... n-ta drobina) się znajdowały w v wynosi (będzie) zatem $\left(\frac{v}{V}\right)^n$. Jeśli zaś w całości N drobin zamkniętych do V, prawdopodobieństwo aby pozostałe $N-n$ drobiny się nie znajdowały w v (tylko w pozostałej części $(V-v)$) będzie analogicznie $\left(\frac{V-v}{V}\right)^{N-n}$.

Jeśli zaś indywidualność drobin nam jest obojętna i tylko o to chodzi, aby jakiekolwiek n (z pomiędzy wszystkich N) znajdowały się w v, a reszta w $(V-v)$, otrzymamy wyrażenie dla prawdopodobieństwa pobytu n drobin w v, mnożąc powyższe wyrażenie przez liczbę kombinacyj:

$$P(n) = \frac{N!}{n!\,(N-n)!}\left(\frac{v}{V}\right)^n\left(\frac{V-v}{V}\right)^{N-n}$$

Rozwijając logarytm powyższego wyrażenia przy użyciu wzoru Stirlinga, pod założeniem że [illegible] (i że n nie jest zbyt wielkie w porównaniu z ν) są bardzo wielkie liczby, otrzymujemy ostatecznie wyrażenie (przybliżone) we formie $\left(\frac{\lambda^2}{N\nu}\right)$

$$P(n) = \frac{e^{-\nu}\,\nu^n}{n!}$$

To jest owo wyrażenie do którego dążyliśmy.

Oznacza ono zatem prawdp., ażeby (w przestrzeni, którą przy równomiernym rozkładzie przypadłoby na drobinę, była zawarta) v drobin.

Prawdopod. żeby żadna drobina w niej się nie znalazła, będzie zatem $e^{-\nu}$. Prawdp. pobytu tylko jednej, ostatniej dwóch, trzech ... będzie

Suma tych wszystkich wyrazów oczywiście musi się równać jedności, a przeciętna liczba $0 R_0 + 1 R_1 + 2 R_2 \ldots$ musi być równa ν co łatwo się daje sprawdzić.

Odległość najbliższej drobiny sąsiedniej

Wyrażenie to można w innej formie napisać

Wprowadzając pojęcie gęstości (czyli liczby drobin przypadającej na jednostkę objętości) γ mianowicie

$\nu_1 = \frac{4}{3}\pi r_1^3 \gamma$ $\quad V_2 = \frac{4\pi}{3} r_2^3 \gamma$ a przechodząc do granicy

ze względu na związek $\nu = \frac{4}{3}\pi r^3 \gamma$ otrzymujemy:

$$P_{(r)}\,dr = 4\pi r^2 \gamma\, e^{-\frac{4}{3}\pi\gamma r^3}\,dr.$$

Z tąd oblicza się przeciętna odległość najbliższej (sąsiedniej) drobiny

$$\int_0^\infty r P_{(r)}\,dr = \frac{1}{\sqrt[3]{\frac{4}{3}\pi\gamma}} \int_0^\infty x^{1/3} e^{-x}\,dx =$$

podczas gdy w razie układu prostokątnego odległość ta wynosiłaby ... zaś w razie układu ...

Hertz doszedł do takich samych wyników inną metodą, a wyprowadził również analogiczne przykłady w przestrzeni n wymiarowej.

Kwestye te mają znaczne wybitnie teoretyczne znaczenie. Ważniejszemi natomiast okazały się następujące rozważania

Średnia i przeciętna odchylenia, prawdopod. danego zgęszczenia

Średnie zgęszczenie ... jest określone tym samym wzorem jak przed ( )

a przeciętne odchylenie potęgi jest $|\delta| = \sqrt{\ldots}\ \frac{1}{\sqrt{\nu}}$

Więcej systematyczna ale rachunkowo nieco zawilsza metoda rozważania (na którą w ostatnich czasach prof. Natanson zwrócił moją uwagę przed niedawnym czasem) polega na podzieleniu całej przestrzeni V na pewną liczbę przedziałów o jednakowej wielkości i obliczeniu prawdopodobieństwa różnych rozkładów cząstek na owe przedziały — podobnie jak się tego Boltzmann podejmuje przy obliczaniu entropii.

Ostateczne wyniki są oczywiście te same

w którym ν oznacza liczbę drobin $\nu = \frac{Nv}{V}$ ... na objętość v.

Prawdopodobieństwo, ażeby w pewnej przestrzeni, która przy równomiernym układzie zawierałaby ν drobin, żadna / tylko jedna / dwie / trzy drobiny się znajdowały, są zatem

$$e^{-\nu} \quad \frac{\nu e^{-\nu}}{1} \quad \frac{\nu^2 e^{-\nu}}{2!} \quad \frac{\nu^3 e^{-\nu}}{3!} \;\ldots\ldots$$

Pierwsze z tych wyrażeń można zresztą jeszcze w inny sposób interpretować, jeśli się przyjmie kulistą przestrzeń v wykreśloną koło pewnej drobiny i ujawnia się wówczas związek z pewnem badaniem które w r. 1907 O. Hertz ogłosił w Math. Annalen — nie wiedząc zresztą o mojej wcześniejszej pracy.

Wyrażenie owo w takim razie oznacza prawdop. ażeby owa przestrzeń kulista pozostała pustą czyli ażeby najbliższa drobina posiadała odległość większą niż promień r_1. W takim razie zachodzą dwie alternatywy: 1) Albo drobina najbliższa już jest w granicach $r_1 > r > r_2$ albo 2) ona znajduje się w odległości większej niż promień r_2 ($r_2 > r_1$) a prawdop. takiego układu wynosi: $e^{-\nu_2}$.

Prawdop. tego pierwszego wypadku nazwijmy P_{r_1, r_2}. Wynika zatem $e^{-\nu_1} = e^{-\nu_2} + P_{(r_1 r_2)}$ czyli otrzymujemy tym sposobem prawdop. takiego układu w którym najbliższa drobina posiada odległość między r_1, r_2:

$$P_{r_1 r_2} = e^{-\nu_1} - e^{-\nu_2}$$

czyli przechodząc do granicy dla odległ. $r_1 - r_2 = dr$:

$$P_r\, dr = e^{-\nu} \frac{d\nu}{dr}\, dr$$

Z wyrażeń łatwo można wyprowadzić „średnią" i przeciętną wielkość odchylenia rzeczywistej liczby drobin (n) od normalnej ich ilości ν. Jeśli wprowadzimy pojęcie zgęszczenia δ, czyli stosunku nadwyżki liczby drobin do przeciętnej liczby: $\frac{n-\nu}{\nu} = \delta$

wtedy „przeciętnem odchyleniem" nazwiemy średnią arytmetyczną bezwzględnych wartości $|\delta|$.

Pierwszą z tych wielkości obliczyć można za pomocą wzoru*):

$$|\delta| = \frac{2\nu^k e^{-\nu}}{k!}$$

w którym k oznacza liczbę całkowitą równą ν albo jeśli ν nie jest całkowite, najbliższą liczbę całkowitą mniejszą od ν.

natomiast średniem odchyleniem nazwiemy pierwiastek z przeciętnego kwadratu wartości δ $\sqrt{\overline{\delta^2}}$, które średnie odchylenie określa się wzorem, mianowicie

$$\sqrt{\overline{\delta^2}} = \frac{1}{\sqrt{\nu}}$$

Zależy ono zatem tylko od liczby normalnie przypadającej na daną przestrzeń i jest do pierwiastka z niej odwrotnie proporcjonalne.

Zasadniczy wzór ( ) można również wyprowadzić innemi metodami, formalnie trochę odmiennemi opartemi jednak o te same [?] założenia.

Zasadniczy wzór dla prawdopodobieństwa zgęszczeń ( ) przyjmuje przez wprowadzenie pojęcia zgęszczenia δ uproszczoną postać, jeśli stosujemy go do wielkich liczb ν i użyjemy wzoru Stirlinga dla rozwinięcia ν! Prawdopodobieństwo ażeby dowolne zgęszczenie zawarte było pomiędzy granicami δ ... przyjmuje w tym razie kształt prawa rozdziału błędów Gaussa: stąd wynosi

$$W(\delta)\, d\delta = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}}\, e^{-\frac{\nu\delta^2}{2}}$$

*) Podałem go Svedbergowi patrz Z. f. ph. Ch. 73, 547. 1910

Niedawno R. Lorenz i W. Eitel w Zeitschr. phys. Ch. 87 p. 293 (1914), 434 (1914) przedstawili wyniki moich prac w obszernym wywodzie wykonując z dokładnością szczegóły rachunków przeze mnie krótko naznaczonych, formalnie trochę odmienny sposób osiągnięcia tych samych rezultatów ... dochodzą wniosków.

Prawdop. pobytu danej liczby drobin w pewnej przestrzeni

Sądzę że istotę zjawisk fluktuacyjnych najlepiej zrozumiemy, roztrząsając najpierw najprostszy ~~[...]~~ przykład ~~tego rodzaju~~ takich zjawisk a następnie stopniowo uogólniając poznane prawidła. Jest to ów przykład

Chodzi nam zatem o
Prawdopodobieństwo takiego przypadkowego zgęszczenia

więc obecność jednej drobiny nie wpływa wcale na prawdopob. ~~[...]~~ obecności innych.

W razie „równomiernego" ~~[...]~~ rozkładu przypadałaby liczba $\frac{N}{V}$ na owę objętość v, który dla skrócenia [illegible].

Przy użyciu tego skrócenia

(obecności [wewnętrznej] innych cząstek w tej samej przestrzeni, to znaczy że są to zjawiska niezależne od ~~[illegible]~~ pod względem prawdopodobieństwa. Dzięki temu (w tym wypadku [można] obliczyć prawdopodobieństwo rozkładu także bardzo łatwo bez rozważań kinetycznych, na podstawie [bezpośredniego rozważania] ~~[illegible]~~, a otrzymujemy tym sposobem na prawdopodobieństwo pobytu ν cząstek w objętości które przy równomiernym rozdziale powinna ich zawierać liczbę ν_0:

$$W(\nu) = \frac{\nu_0^{\nu} e^{-\nu_0}}{\nu!}$$

z czego znowu dla przeciętnego ~~kwadratu~~ odchylenia ~~otrzymuje się~~ wyprowadzić się daje wzór ( ) $\delta^2 = \frac{1}{\nu_0}$

Ten wzór pozostaje więc ściśle ważnym także gdy ~~[illegible]~~ ν_0 nie jest liczbą wielką, jak w poprzednio przyjmowano.

Na tej podstawie*) Svedberg ~~[illegible]~~ skontrolował ~~[illegible]~~ ścisłość prawa Al. (2 dla roztworów koloidalnych złota, także zaś zawiesin gummigutty, ~~liczący~~ [oznaczając] [każdorazowo] liczbę cząstek ~~[illegible]~~ (w jednakowych odstępach czasu) znajdujących się w [pewnej części] pola widzenia mikroskopu.

~~[illegible]~~. Jako przykład podajemy

Średnie wartości ~~[illegible]~~ ν_0 wynosi zatem

*) [Zamiast tego można do sprawdzenia prawa Al. użyć także średniej wartości] Svedberg użył nieco więcej skomplikowanego wzoru wyprowadzonego przeciwnie dla średniej wartości bezwzględnego [odchylenia] odchylenia $|\delta|$, ~~[illegible]~~ jak tego można się było spodziewać

Także pomiary dowodzą ścisłej ważności prawa (2) dla zawiesin bardzo rozcieńczonych, [natomiast występowały] ~~[illegible]~~ odchylenia [bardzo znaczne] ~~[illegible]~~ w zawiesinach więcej stężonych, nawet gdy odstępy między cząstkami musiały być kilka razy większe od ich średnic.

Podobne pomiary wykonał Iljin (Żurn. Russk. Fiz. Chim. Obsz. 1911) przy użyciu emulsyi gummigutty i również stwierdził zgodność z wzorem ( ) a zatem ~~[illegible]~~ prawa (2). ~~[illegible]~~ Podaje jednak ~~[illegible]~~ tylko względne wartości koncentracyi różnych roztworów tak że nie można porównać jego wyników z [wynikami] ~~[illegible]~~ Svedberga.

Drugi sposób ~~[illegible]~~ sprawdzania ważności prawa gazów idealnych (2) dla cząstek emulsyi ~~[illegible]~~ jest może jeszcze więcej przekonywujący. Polega on na częściowem skompensowaniu ciśnienia osmotycznego przez siłę ciężkości, czyli ~~[illegible]~~ dokładniej mówiąc na obserwowaniu rozkładu cząstek [emulsyi] pod [równoczesnym] działaniem ciężkości i ciśnienia osmotycznego.

Już Einstein i również autor niniejszego sprawozdania, a następnie Perrin zwrócili uwagę, że emulsya musi pod wpływem ciężkości przyjąć rozkład analogiczny do rozkładu gęstości w atmosferze ziemskiej, o ile jest tak rozcieńczona że prawo Boyle'a do niej się stosuje. do jej ciśnienia osmotycznego; cząstki emulsyi (mimo że cięższe od środka) nie powinny zatem wszystkie opaść na dno naczynia, lecz powinny wytworzyć „atmosferę” o (stopniowo od dołu) malejącej ku górze gęstości, według prawa analogicznego do znanego wzoru aerostatyki:

$$n = n_0 e^{-}$$

Prawo to wynika jako przypadek szczególny bardzo ogólnego wzoru Boltzmanna, określającego prawdopodobieństwo układu systemów molekularnych, ale można je także bezpośrednio wyprowadzić z rozważania równowagi hydrostatycznej, gdyż różnica ciśnienia osmotycznego w pokładach 2 i 2+dz musi się równać ~~ile~~ pozornemu ciężarowi cząstek zawartych w tej warstwie ...

z czego w połączeniu z równaniem (2) wynika powyższy wzór.

Perrin miał możliwy sposób skontrolowania tej relacyi w sposób bardzo prosty: za pomocą pewnego i tak mikroskopu nastawionego kolejno tak, że widzi w pewnej warstwie, policzył ...

(i liczbę cząstek) zawartych w ściśle zmniejszonem polu widzenia mikroskopu; Tak np. otrzymał przez wielokrotne powtórzenie tej operacyi i sumowanie liczb odpowiadających danej wysokości dla pewnej zawiesiny gumigutu:

w wysokości:

liczby cząstek n.

obl.

W ostatnim wierszu napisano liczby odpowiadające potęgowi geometrycznemu (   ); zgodność obu szeregów dowodzi pośrednio słuszności zakładanego równania (2

Na tej podstawie można zatem odwrotnie z tego wzoru dość ściśle obliczyć stałą Avogadra N jeśli znane są rozmiary cząstek. Z licznych pomiarów wykonanych po części metodą Stokesa, po części metodą fotograficzną wynikły.

Trudności doświadczalne polegają głównie na otrzymaniu emulsyi o ziarnach możliwie jednakowych, dokładnem oznaczeniu ich gęstości i dokładnem zmierzeniu ich promienia. Do tego ostatniego celu Perrin użył obserwacyi szybkości opadania w cieczy nieograniczonej, w połączeniu z znanym wzorem Stokesa, a poprawności tej metody dowiódł także za pomocą dwóch odmiennych sposobów oznaczania.

$\nu = 1{\cdot}725$

$\delta = \frac{n-\nu}{\nu} = -1{\cdot}725$	0·2368	0·4736			
		2529			2110
$-0{\cdot}725$	0·8603 −1	7265	0·7206 −1	8786	1875
			4713	4425	
0·275	0·4393 −1		0·1919	3211	3985
1·275	0·1055				
2·275	0·3570	7140	0307	2618	
		8195	3617	7782	
3·275	0·5152	5335	3924	0400	
4·275	0·6309				

$$\delta^2 = \left[\alpha_1\left(\frac{n_1-\nu}{\nu}\right)^2 + \alpha_2\left(\frac{n_2-\nu}{\nu}\right)^2 + \cdots \right] = \frac{\alpha_1 n_1^2 + \alpha_2 n_2^2 + \cdots}{\nu^2} - 2\underbrace{\frac{(\alpha_1 n_1 + \alpha_2 n_2 \cdots)}{\nu}}_{=1} + \underbrace{(\alpha_1 + \alpha_2 \cdots)}_{=1}$$

$$= \frac{1}{\nu^2}(\alpha_1 n_1^2 + \alpha_2 n_2^2 + \cdots) - 1$$

0·5328
~~1556~~
0·1556
2095
2503
3416
2467
1096
1·8461 $= (1{\cdot}725)^2$

~~1·177~~ 0·296
1·108
1·386
1·056
0·575
0·216
4·637
2976
1661

16.6
96
96
1056

6663
− 4736
0·1927

01

7

Zanim przejdziemy do kwestyi, o ile wyniki te dadzą się sprawdzić (doświadczalnie), zastanówmy się jeszcze, jakie zmiany w tem zjawisku wywołać powinny między drobinami istniejące siły przyciągające lub odpychające. Zrozumieć można bez żadnego rachunku że siły przyciągające muszą stwarzać tendencyę do assocyacyi i tym sposobem muszą przyczyniać się do powiększania (w porównaniu z gazem idealnym) owych przypadkowych nierównomierności. Odpychające siły natomiast będą miały skutek przeciwny, dążąc one do wyrównania gęstości.

Taki też istotnie otrzymałem wynik (w cytowanej pracy[1]) metodą statystyki drobinowej, opartym na badaniach których używali Maxwell i Boltzmann w swych nad ekwipartycyą energii. Opierając się na założeniu, że drobiny zachowują się jak kule sprężyste działające na siebie siłami przyciągającymi (na większe odległości) [illegible] podstawę wyprowadzenia wzoru VdW. na ciśnienie) otrzymałem wynik [l. cit. 639 wzór (18), w innej pisowni]:

Prawdopodobieństwo odchylenia δ będzie wtedy proporcyonalne do wyrażenia:

$$W_{\delta} = a\, e^{-\frac{\nu\delta^2}{2}} \left[1 + \frac{2b}{v} + \frac{15}{8}\frac{b^2}{v^2} - \frac{2c}{vR\theta} \right]$$

w którem b jest czterokrotną objętością drobin kulistych, a c jest wielkością stałą zależną od natężenia sił przyciągających.

[illegible]

Wielkość współczynnika a określa się w znany sposób z warunku $\int_{-\infty}^{+\infty} W\, d\delta = 1$

Widzimy że siła przyciągająca zmniejsza (bezwzględną wartość) wykładnika, a zatem powiększa owe nierównomierności, podczas gdy siły odpychające, które się ujawniają w chwili zderzeń kul sprężystych, przyczyniają się do wyrównania gęstości.

Znacznie prostszą formę przybierają powyższe rachunki jeżeli opieramy je nie na ścisłej bezpośredniej metodzie mechaniki statystycznej, lecz na [illegible], wychodząc z tzw. prawa Boltzmanna, co umożliwia wyprowadzenie ogólniejszych wniosków w znacznie ogólniejszej postaci.[*]

[*] Ges. Abh. II, str. 137

Prawo Boltzmanna możnaby wyrazić między innemi w następującej formie: prawdopodobieństwo pewnej konstellacyi drobin w systemie A będzie większe od prawdopodobieństwa analogicznej konstellacyi w systemie B w stosunku $e^{-h\chi}$, gdzie χ oznacza energię potencyalną owej konstellacyi, a h jest znaną skrócenia $h = \frac{N}{H\theta}$.

[illegible] za uogólnienie znanego wzoru (określającego wykładniczo) ciśnienia barometrycznego, a

Wyobraźmy sobie zatem gaz zamknięty w (naczyniu) walcu zapomocą tłoka, do którego przykładamy siłę F równoważącą stałe ciśnienie zewnętrzne p_0, oraz zmienne wewnętrzne ciśnienie p. W takim razie wypadkowa wszystkich sił działających na tłok jest zero i tłok z równym prawdopodobieństwem przyjąć może jakąkolwiek pozycyę w obrębie odpowiedniej części naczynia. Przyjmie on, że istotnie podlega „ruchom Browna” i będzie się zachowywał tak, jak by był drobiną gazu. Jeżeli zaś usuniemy owe dodatkowe siły F (czyli przyłożymy jednakowe a przeciwne siły $-F$) i tłok pozostawimy wyłącznie wpływowi ciśnienia gazu, wtedy prawdopodobieństwo pewnej jego pozycyi będzie określone przez pozycyę tłoka w położeniu przy podstawieniu za wielkość χ pracy wykonanej przez owe siły dodatkowe, pracy użytej do sprężenia gazu na danej objętości.

~~Niejednostajność~~ Wielkość średnia (Odchylenia od równomiernej gęstości zależą zatem w danym obrębie od liczby drobin w przestrzeni rozważanej w taki sam sposób jak to już powiedziano § .. widzieliśmy.

Jakie ~~zatem w danym~~ raz w różnych obrębach średnie [illegible] będą niezmienne. [illegible] – to zależy.

czem mniejsza ta ilość tem większa tendencya do przypadkowych zgęszczeń i rozrzedzeń

IX.

Wpływ na kształt równania charakterystycznego i inne obliczenia teoretyczne

Rewizya r. ch. i innych obliczeń teoretycznych
Poprawka

~~Równanie~~ Równanie V. d. W. zmienia o skutek [illegible] poprawki (ułamek $\frac{a}{v^2}$) którą przedstawione [illegible] podaliśmy [illegible] nowy kształt w sposób bardzo zawiły.

Poprawka ta tylko w tym razie ~~byłaby~~ byłaby znakomitą gdyby ~~[illegible]~~ sfera działania sił przyciągających nie dostatecznie

była ~~znaczna~~ bardzo duża w porównaniu z przestrzenią w której jeszcze nierównomierność się dostrzegalnie daje.

Nie wchodzimy tu na tę [illegible] gdyż nie [illegible] zapomnieć [illegible] pewnego; [illegible] że w ogóle [illegible] V. d. W. odbiegają dość daleko od rzeczywistości. -/-

Ponieważ jednak wobec tłoku w tym [illegible] jest zupełnie obojętny, można go też usunąć zupełnie i otrzymuje się tym sposobem (konstelacyi drobin w której) prawdopodobieństwo objętości właściwej (gaz będzie zawarty między v, $v+dv$)

$$W(v)\,dv = [illegible]\; e^{-\frac{[illegible]}{R\theta}\int_{v_0}^{v}(p-p_0)\,dv}$$

Jeżeli chodzi o niewielkie odstępstwa od objętości normalnej gazu można rozwinąć (całkę zawartą w wykładniku, która oznacza pracę użytą na (izotermiczne) zgęszczenie gazu z objętości normalnej do objętości rozważanej, w szereg Taylora koło p wartości $v_0\,p_0$, i można ją zastąpić przez

$$W(\delta)\,d\delta = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\, e^{-\alpha\delta^2}\, d\delta \qquad = \frac{1}{}$$

$$\alpha = -\frac{v}{2R\theta\rho\left(\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p}\right)}$$

Średni kwadrat (przypadkowych) zgęszczeń będzie zatem:

$$\overline{\delta^2} = \frac{1}{2\alpha} = \frac{R\theta\rho}{v}\left(\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p}\right)$$

(Gęstości) w pierwszym rzędzie od (izotermicznego) współczynnika ściśliwości danego ośrodka. Jeżeli jest to gaz idealny, to przez podstawienie prawa Boyle'a powracamy znów do wzoru ( ), a tak samo, podstawiając wzór Van der Waalsa w formie przez Boltzmanna poprawionej:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{R\theta}{v}\left[1 + \frac{b}{v} + \frac{5}{8}\frac{b^2}{v^2}\right]$$

otrzymujemy (zupełnie zgodny z powyższym) wynik:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{-R\theta}{v^2}\left[1 + \frac{2b}{v} + \frac{15}{8}\frac{b^2}{v^2} - \frac{2a}{vR\theta}\right], \text{ a zatem}$$

Uprzytomnijmy sobie wielkości owych zgęszczeń rozważając przykład liczbowy. W $1\,cm^3$ gazu o normalnym ciśnieniu gęstość będzie się różnić od normalnej średnio tylko o 2.10^{-10} części, natomiast w obrębie kostek o rozmiarach jeszcze mikroskopijnie uchwytnie widzialnych $[0{\cdot}2\mu]^3$, które zawierają około $2{\cdot}4.10^5$ drobin, musimy się spodziewać średniej nierówności gęstości rzędu $\sqrt{\overline{\delta^2}} = \frac{1}{500}$. W mniejszych objętościach

Podobnie np. analogiczne wielkości wynoszą znów dla (ciekłego) eteru o temperaturze normalnej:

Zastanówmy się obecnie nad wpływem owych nierównomierności na inne [illegible]. Właściwie wpływać one muszą (wywołując pewną zmianę) na każdą wielkość fizyczną, która (podnosi się w wielkości [illegible] proporcjonalnie do liczby drobin danej powyżej objętości, ale średnio wartość jej) zależy od innej potęgi liczby drobin niż pierwszej; dotyczą trwałej zmiany, natomiast jak ciężar gazu, ciepło właściwe jego itp. nie doznają trwałej zmiany. Natomiast wszystkie znane dotychczas (obliczenia drogi swobodnej, współczynników lepkości, przewodnictwa cieplnego, obliczenia dotyczące mechanizmu przewodnictwa elektrycznego w gazach itp., które bez wyjątku opierają się na przyjęciu (równomiernego rozkładu drobin, wymagają pewnych poprawek ze względu na powyższe zjawiska. (Nie będziemy ich tu bliżej rozważać, ale z zasadniczego punktu widzenia potrzeba tych poprawek jest ważna.) Dotyczy to również rachunków służących do wyprowadzenia równania charakterystycznego stanu (np. za pomocą [illegible] z pewnych założeń co do ścisłości drobin i sił międzydrobinowych). Tak np. [illegible]

*) [illegible]

W pływie [illegible] przyciągających
lub odpychających

Nie wchodząc w dalsze szczegóły
ograniczę się na przytoczeniu rezultatu
końcowego który ~~[illegible]~~ [illegible] pod [illegible]
to oblicz[enie] daje Joule się sprawdza zatem?

Kształt tego wzoru ilustruje to co przyjąć

Ogólne wzory dla nierównomiernie
gazów

tylko na użycie znanego

zachowywanie się w ~~danej~~ [illegible] pewnej temperaturze
stany termodynamicznej równo

Jeśli porównujemy dwa układy przy tej samej drobinowej ~~[illegible]~~
~~które~~ (zawierających tę samą ilość, ~~obejmujące~~ tej samej pustej [illegible]).
które różnią się jedynie tem że w jednym A z nich panują pewne siły
potencjalne (zewnętrzne albo wzajemne [illegible]) których brakuje w drugim B to

Prawo to ~~[illegible]~~ które

~~będące~~ jest w związku z Boltzmannowskim pojęciem entropii
i tworzy ważny [illegible] [illegible] [illegible]; ~~[illegible]~~
zobaczymy później że tworzy ono podstawę ogólnej teorii [illegible]
(idąc za sposobami pewnemi Einsteina.

Podobne rozważania stosują się także [illegible] w okręgu zależnych od $\frac{b}{v}$, czyli objętości małej [illegible]

i odnośne obliczenia wzoru „ścisłego", wykonane przez Boltzmanna, Lorentza, Jägera, Van Laara [illegible] z teorii tej wynikające rewizji.

z teoretycznego punktu widzenia zastosowanie rozważań powyższych do równania stanu przedstawia pewien interes, jednak i pod innym względem [illegible] w ciekawy sposób oświetla teorię z pewnej strony do gazowej jako

Rozumie się że wszystkie niewłaściwe poprawki w zwykłych warunkach będą bardzo nieznaczne, jednak

znaczenie ich może niepomiernie wzrosnąć w pewnych warunkach, sprzyjających występowaniu

owych nierównomierności (gęstości o mianowicie) — w bliskości „punktu krytycznego". [illegible] Wiadomo że [illegible] stan krytyczny

warunki: $\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$, więc w tym punkcie tendencja do nierównomierności jest nadzwyczajnie zwiększona.

Zyskuje przez to podobieństwo i ścisłego interpretację tzw. „stanu Kanwella", służącej do obliczania ciśnienia pary nasyconej. Idąc dalej tą drogą dostałoby się do ciekawej teorii zjawisk przesycenia i przegrzania* — ale dzisiaj jeszcze leżący zupełnie odłogiem. Nie mogę tu miejsca na roztrząsanie wszystkich tych problemów zawartych w wspomnianym miejscu; odsyłam do obszerniejszych uwag w wspomnianych moich pracach i tylko jeszcze jedną kwestię krótko poruszę.

*) Są dziś tak mało zbadanymi zdania Kuenena

zastosowaniu wzoru ( ) [illegible] całki wzoru ( )

W tym wypadku rozwinięcie w szereg Taylora musi być uzupełnione właściwie wyższym rzędem, a w samym punkcie krytycznym otrzymujemy wzór kształtu

$$W(\delta)\,d\delta = b\,e^{-\mu\delta^4} \qquad \text{gdzie } \mu = -\frac{v}{R\theta_k}\,\frac{v_k^4}{4!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_k$$

który przy podstawieniu równania V. d. Waalsa daje średnie odchylenie, zależne tylko od liczby drobin n zaś od wielkości gazu:

$$\sqrt{\overline{\delta^2}} = \sqrt{\frac{1}{\sqrt{\mu}}\,\frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)}} = \sqrt[4]{\frac{1}{\frac{9n}{64}}} \cdots = \frac{1}{\sqrt[4]{n}}\sqrt{\frac{8\,\Gamma(3/4)}{3\,\Gamma(1/4)}}$$

Obliczenie to daje pojęcie o nadzwyczajnym wzroście fluktuacyi gęstości.

W punkcie krytycznym [illegible]. Tak np. w przykładzie poprzednio wspomnianym sześcianu o objętości rzędu 1 μ^3 otrzymalibyśmy wartość

$\frac{1}{\sqrt[4]{n}} = \frac{1}{55}$ gdyby chodziło o eter w temperaturze krytycznej.

Ono może uchodzić tylko za pierwsze przybliżenie, po pierwsze że wynik za nim wątpliwości dotyczące dokładności równania V. d. Waalsa, po drugie dla tego że właściwie sam kształt wzoru wymaga uzupełnienia dla pewnych zmian.) [illegible] z powodu nierówności dalszego przystąpienia [illegible]

dla rzeczy teoretyczny, obecnie jednak zajmujemy się [illegible] (których wielkości obliczyliśmy) obszernością [illegible] pytanie, [illegible] fluktuacyi gęstości jest objawia się

może bezpośrednio w jakich zjawiskach dostępnych stwierdzeniu doświadczalnemu. Pod tym względem wskazałem

w drugiej z cytowanych prac na zjawisko czyli „opalescencji" Tyndalla które bardzo wyraźnie występuje w gazach w bliskości stanu krytycznego a podobnie też w podw. mieszanin cieczy w bliskości tzw. krytycznego punktu rozpuszczalności.

≠ ziarn optycznie różnorodnych które posiadają dostateczną dużą liczbę są małe w porównaniu z długością fal świetlnych, (znaczenie takie znalezione z Rayleigha) jakie wnoszą [illegible] które i wnoszą

Jeżeli mianowicie powinien światło o długości fal λ przechodzi przez taki ośrodek, zawierający w jednostce objętości N cząstek, każdą o objętości T i spółczynniku załamania o $\Delta\mu$ większym niż spółczynniki czystego ośrodka, należy jego natężenie w miarę spółczynnika ekstynkcyi

(Ścisłego objaśnienia dla tego wypadku jeszcze nie wynaleziono)

Wzór ten oczywiście tak samo jak ( ) nie daje się zastosować do punktu krytycznego (bezpośredniej obserwacji), jednak w każdym razie (wskazuje co się w występowaniu zjawiska Tyndalla)

to jest mianowicie że Wskutek niezmiernie małego nachylenia izoterm $\frac{\partial p}{\partial v}$ w bliskości punktu krytycznego zmętnienie optyczne także osiąga oczywiście wartość nieskończoną.

Tak tłomaczy się zjawisko opalescencji krytycznej w bardzo prosty sposób i stają się zbytecznemi owe różne nadzwyczajnie sztuczne hypotezy które inni autorowie (Donnan,* Konowałow) chcieli wytłomaczyć występowaniem fazy rozproszonej — z punktu widzenia termodynamiki niezrozumiałe.

*) Tenże autor oświadczył w ostatnim że przyłącza się do mojej teoryi.

gdyż wielkość $\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial T}$ według empirycznego wzoru Verschaffelta jest odwrotnie proporcjonalna do różnicy temp. $\theta-\theta_c$, co

Kontrola doświadczalna teoryi opalescencji krytycznej

$$h = \frac{32}{3}\pi^3 \frac{N\overline{\Delta^2}}{\lambda^4} \left(\frac{\Delta\mu}{\mu}\right)^2$$

a równocześnie odpowiednio stosunek energii światła w kierunkach [we wszystkich stronach] jako (liniowo spolaryzowane) światło rozproszone, które określamy właśnie naszą opalescencją.

(Zastosowanie tego wzoru wymaga znajomości liczby i objętości cząstek zawieszonych, ale w naszym wypadku [gdzie chodzi o gęstość samego ośrodka] sprawa się upraszcza przez uwagę że z ~~jednej~~ strony ~~NV~~ suma objętości wynosi $N\overline{v} = 1$, a z drugiej strony znane równanie Lorenz-Lorentza dla zależności spółczynnika załamania od gęstości substancji:

$$\frac{\mu^2-1}{\mu^2+2}\frac{1}{\rho} = \text{const}$$

daje dla wartości $\frac{\Delta\mu}{\mu}$ wyrażenie: $\frac{\Delta\mu}{\mu} = \frac{(\mu^2-1)(\mu^2+2)}{6\mu^2}\frac{\delta}{\rho}$, więc wstawiając równanie ( ) do wielkości $\overline{\Delta^2}$ ~~w związku z równaniem ( )~~ [zupełnie ścisły z naszego wzoru i wstawienia] otrzymujemy:

$$h = \frac{8\pi^3}{27}\frac{\left[(\mu^2-1)(\mu^2+2)\right]^2}{\lambda^4}\frac{H\theta}{N}\left(\frac{-\frac{\partial v}{\partial p}}{v}\right)$$

(Wynik powyższego powinien podług zasadom gdzie [ściślej [nie] udowodnione, ale] wzór Rayleigha ~~przytoczony~~ [odnoszący się] do zawiesin ~~za~~ cząstek jednorodnych w [innym ośrodku] jednorodnym ~~dla~~ będzie ważnym ~~dla stopni wysokich zawiesin~~ w naszym wypadku gdzie chodzi o cząstki ośrodka [zmienne] gęstości.

~~Rozpatrywanie~~ Uważając rozumowanie powyższe za grube przybliżenie, nie wypisałem w rozp. nawet końcowego wzoru ( ) tylko podałem ~~jak~~ [jako] ilustrację liczbę ~~(w której obecnie)~~ odnoszącą się do pentanu — (co sprawdza przez pomyłkę w rachunku o potęgę za wielką). Keesom w swojej dalej cytowanej pracy wywód powyższy „in extenso".

Wątpliwości te zostały jednak rozproszone przez pracę Einsteina, w której ~~teoria ta z pomocą~~ szczegółowego obliczenia, opartego o [dokładniej rozwiązanego analogicznie do …] Maxwella równania elektromagnetyczne i równanie ( ) Lorentza dało wynik ten sam, tj. wzór ( ) jako wynika z rozproszonego bezpośrednio rozumowania.

~~Jeżeli … wzór … doświadczalnie … ośrodki …~~

~~stwierdzony~~ wynik ~~Pozornie trzeba opalescencji krytycznej~~ Znalazło też pewne [poparcie] ilościowe w [pomiarach] ~~pracy doświadczalnej~~ wykonanych przez Kusona i K. O.

nad etylenem w temperaturach od 0'06 – 2'41° ponad punktem krytycznym

~~Zależność ośrodka od temperatury~~ [Autorowie] stwierdzili przybliżoną zgodność wzoru ( ) z doświadczeniem [co do wielkości] co do zależności spółczynnika h od temperatury, jako też bezwzględnej jego wielkości.

Dalsze [ściślejsze] pomiary byłyby bardzo pożądane, ale też bardzo trudne [do wykonania] gdyż owe zjawisko są ~~bardzo~~ (Phil. Mag.) niezmiernie czułym wskaźnikiem nie tylko temperatury ale też objętości krytycznej, więc chodzi o niezmiernie staranne określenie obu tych wielkości, ~~z których~~ [co dla] drugiej jeszcze większe przedstawia trudności niż dla pierwszej. ~~Do tego także trzeba jeszcze wymaga pewnego uzupełnienia~~, gdyż ~~w samym~~ [o ile chodzi o bezpośrednie] punktu krytycznego

gdyż tam wypadnie trzeba wziąć wyższych potęg $\left(\frac{\partial^3 v}{\partial p^3}\right)$ … a z drugiej strony [tam] też zawodzi wzór Rayleigha, ~~bo~~ z uwagi że „ziarna" są [się] wtedy w porównaniu z długością fal świetlnych już nie będą całkiem dokładnie stosować.

ad ½

Fluktuacye gęstości w ~~stanie~~ punkcie krytycznym

Ta ostatnia uwaga ma znaczenie ogólniejsze (gdyż stosuje się do każdej równ. [illegible]) i wskazuje na potrzebę dalszego rozbioru analizy matematycznej o ile chodzi o (ilościowe) ścisłe określenie fluktuacyi w punkcie krytycznym.

Teorya Opalescencyi ~~[illegible]~~ ośrodków pozornie jednorodnych i cieczy

Tak dalece rozwinięta nasza analiza [illegible]

~~Cały szereg eksperymentatorów zauważył~~ ~~że~~ Jeśli rurkę Natterer'a ~~opisuje~~ powyżej temp. kryt. ~~[illegible]~~ (a następnie powoli ochładzamy, a równocześnie ~~[illegible]~~ [illegible]) zawartość zaczyna ~~[illegible]~~ [illegible] wszystkie [illegible] [illegible] [illegible] kilka ~~[illegible]~~ 1–2° stop. od t. k., a ustępuje wtedy aż do chwili kiedy meniskus się okazuje i ciecz się oddziela od gazu. Także w cieczy [illegible] ~~[illegible]~~ [illegible]

(Wytłumaczenie [illegible] —[illegible] [illegible]) Hypoteza Tyndalla (dowodzi, że ośrodek jest optycznie niejednorodny a ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ że rozmiary ~~[illegible]~~) w myśl teoryi Rayleigha

Nieprzychylne natomiast stanowisko zajmuje wobec powyższej teoryi Stein. Opiera się na pewnem doświadczeniu (zresztą niedowodzącem) że przejście przez punkt kryt. może nastąpić bez opalescencyi. Nie wchodząc w szczegółowe roztrząsanie tej pracy zauważę tylko że Stein wcale wogóle przeczy (powszechnie przyjętej od czasów Andrewsa i Van der Waalsa) „teoryi ciągłości" przejścia ze stanu ciekłego do gazowego i jest zwolennikiem (zresztą bardzo niejasnej) teoryi Traubego o istnieniu „liquidonów i gazonów".

Podkładem doświadczalnym dla tej teoryi są doświadczenia wykazujące pewnego rodzaju „opóźnienie" zmian stanu, które zresztą znikają natychmiast gdy substancyę się tylko szybko wymiesza mieszadłem. Wydaje mi się rzeczą prawdopodobną że polegają one tylko na niedostatecznem wyrównaniu temperatury x). Jeżeliby się jednak zjawiska te okazały prawdziwe, to sądzę że nie przeczą mojej teoryi, gdyż stosuje się ona oczywiście tylko do stanu równowagi termodynamicznej (tj. do substancyi wymieszanej).

x) To samo prawdopodobnie jest wytłumaczeniem pewnych obserwacyj Zakrzewskiego.

Zupełnie analogiczne zjawisko opalescencyi jak w pobliżu punktu krytycznego występuje jak już wspomniałem także w t. zw. krytycznym punkcie rozpuszczalności (mieszania podwójnych cieczy); także do tych zjawisk analogiczny wzór ( ) daje się łatwo dostosować. Istotnie też tutaj kontrola zależności współczynnika h od temperatury (analogicznej jak wyżej) została przeprowadzona przez W. Ostwalda z pewnym skutkiem przy pomocy dawnych pomiarów Friedländera.

Łączy się z tymi zjawiskami dalszy bardzo ciekawy problemat: kwestya niebieskiej barwy nieba. Wiadomo że Lord Rayleigh tłumaczy ją na podstawie wzoru ( ) jako skutek opalescencyi spowodowanej przez drobiny, tak jak gdyby powietrze było zawiesiną tych drobin w próżni. Trudność polega na tem że nie wiadomo dokładnie jaką tym drobinom przypisać objętość T i jaką wielkość ε. Otóż Rayleigh przypuszcza że ze swojej teoryi wynika że taki ośrodek mętny musi posiadać pewny współczynnik załamania $\mu (1 + NT \frac{\Delta\mu}{\mu})$. Przyjmując że to właśnie jest (normalny) współczynnik załamania powietrza, który oznaczymy przez μ_0 otrzymujemy z relacyi

$$\mu_0 = 1 + NT \frac{\Delta\mu}{\mu}$$

wzór Rayleigha w formie

$$h = \frac{32}{3} \frac{n^3}{\lambda^4 N} (\mu_0 - 1)^2$$

który zawiera już tylko wielkości przystępne kontroli liczbowej; i o ile wnioskować można z dotychczasowych pomiarów — daje się, że rząd wielkości dla h z niego wynikający istotnie (daje się pogodzić z obserwowanym w krystalicznych warunkach stopniem) przezroczystości atmosfery oraz z barwą i ze stanem polaryzacyi światła pochodzącego z „nieba".

Zdaje się na pozór że jest to tłomaczenie nie ma żadnego związku z naszym tematem, tymczasem pokazuje się ciekawy fakt że także wzór ( ) zastosowany do gazu idealnego daje tę samą formułkę ( ) jeśli ...

Początkowo sądziłem, że istnieją zatem dwa niezależne powody opalescencyi gazów w stanie normalnym: rozproszenie światła spowodowane przez drobiny same (wedle Rayleigha) i rozproszenie wskutek przypadkowych odchyleń od równomiernej gęstości gazu. Później jednak doszedłem do przekonania że tak nie jest i że oba czynniki są w rzeczy samej identyczne.

*) Tak samo postępuje zresztą Natanson

~~W~~ Obecnie zatem przeciwieństwo dwóch rodzajów teoryi błękitu nieba, tu omówionych, jeszcze nie zostało całkowicie wyjaśnione ~~optyczno-elektronowej teoryi~~ (~~Rayleigha, Lorentza, Natansona~~). Przypuszczam jednak że się nie tyle ~~tk~~ przeciwieństwo treści ~~p~~ jak raczej metody i że w teoryi wydoskonalonej zwolna muszą ulegać myśli prawdziwie dobre strony obydwóch sposobów *) — ~~W~~ wyczerpujące uwzględnienie mechanizmu elektronowego i statystyczne rozważanie prawdopodobieństwa pewnego układu

*) które po.

* Przyczyniły się do tego [illegible] [illegible] Kanta —

Analizując bardziej obliczenie Rayleigha spostrzegamy że otrzymuje on effekt dyfrakcyjny pochodzący od drobin (przypuszczając że są równomiernie rozmieszczone, a [illegible]) sumując po prostu natężenie światła wzbudzonego przez każdą z nich z osobna wziętą — a to oczywiście może być usprawiedliwione jedynie w razie jeśli źródła drgań (wtórnych) są zupełnie nieregularnie, przypadkowo, rozmieszczone. W takim zaś razie układ ich właśnie zadość czynić prawidłom wystawionym w ( ). Gdyby np. istniały bardzo silne siły odpychające między drobinami, które by tendencję do [illegible] się ułożenia bez skupień i rozrzedzeń, widmo ( ) rozpraszanego światła przestałoby i taki rachunek Rayleigha straciłby wszelką podstawę.

(Wówczas istotnego błękitu nieba Rayleigha byłoby zatem [illegible] wypadkiem) Naszej teorii opalescencji (w zastosowaniu do gazu idealnego) obliczenie [illegible] wydatniej właśnie elementy prawdopodobieństwa owe niezbędne założenia, które także w rachunku Rayleigha są potrzebne choć tam nie występują tak wyraźnie. Obliczenie to jednak jeszcze może nas nie zupełnie zadowolić, że opiera się na pół empirycznym, pół teoretycznym wzorze Lorentza oraz na Maxwella teorii elektryczności, podczas gdy z dzisiejszego punktu widzenia mechanizm [illegible] światła polega na zjawiskach elektronowych. (Podobne zarzuty także można podnieść przeciw [illegible]) ... Ścisłe zrozumienie tego zjawiska wymaga zatem zastąpienia makroskopijnych pojęć stałej dielektrycznej, współczynnika załamania itd. przez na składowe [illegible] zjawiska elektronowe.

Wielkim postępem w tym kierunku [illegible] teorii Rayleigha stanowią prace Wł. Natansona, rozważanie [illegible] mechanizmu powstawania fal wtórnych (opalescencyjnych) wskutek drgań elektronowych wzbudzonych przez oparte [illegible] światło padające.

Pokazały one że do wyprowadzenia wzoru ( ) wystarczy przyjęcie pewnych postulatów, których uzasadnienie w jakiej drodze dane być może tylko przez rozważania z zakresu prawdopodobieństwa. Przypuszczam że gdy uda się problem ten całkowicie wyświetlić, pokaże się że wszystkie omówione powyżej sposoby dążą do tego samego celu wyniku traktując tę samą rzecz z różnych różnymi mniej lub więcej ścisłymi drogami; że przy konsekwentnym postępowaniu ... powstanie wzór ( ) tylko dla gazu idealnego.

ważny dla gazu idealnego

Ponieważ z wzoru ( ) [illegible] wynika że istnienie opalescencji w gazach przy odpowiednich warunkach [illegible] (Rozpocząłem badania doświadczalne nad tym przedmiotem.) się dać stwierdzić bezpośrednio laboratoryjnymi sposobami; i

Bardzo pożądaną byłaby oczywiście ścisła doświadczalna kontrola [illegible] wzorów dotyczących błękitu nieba. Mętny jest ona bardzo utrudniona [illegible] obecnością zjawisk, powodowanych [illegible] atmosfery, pyłkami itd. (Można jednak [illegible] i wolno jest nadzieję żeby tym sposobem dojść można pomiarami nad [illegible] [illegible] atmosfery [illegible] można stanowczo rozstrzygnąć pewne kwestie co do opalescencji gazów.

Blýskit nebo

Oprócz dwóch rodzajów opalescencji krytycznej

(Istnieje jeszcze trzeci przypadek w którym obserwujemy wybitne wyjaśnowanie [?] (zjawisko Tyndalla), a mianowicie w roztworach koloidalnych. Tłomaczy się to bardko łatwo wzór $h = \frac{\Delta \varrho}{\varrho} \dots$ który wskazuje powstanie i w tym razie)

(Jeśli roztwór jest tak rozcieńczony że (dla ustalenia ciśnienia osmotycznego można przyjąć prawo Boyle'a (patrz niżej § ..) przez nie wyrażone cząstki jego rozdzielają się zupełnie przypadkowo czyli że)

Ponieważ νT oznacza (nieznaną) objętość cząstek zawieszonych widzimy że h będzie tem silniejsze im większa (opalescencja) jest objętość pojedynczej cząstki T. (t.j. ozn. [?] od właściwych roztworów przechodzimy do emulsyj i zawiesin) Ponieważ współczynnik h dałby nam zatem środek do określenia wielkości T i tak niezależny równocześnie sposób określenia ciężaru drobinowego ciał koloidalnych metodą optyczną. Zamierzam w przyszłości wypróbować ten (doświadczalnie) – o ile nie wiadomo-nową metodę.

Jeśli z (właściwych) roztworów koloidalnych przechodzimy do (mikroskopowych) zawiesin cząstek dostrzegalnych ultramikroskopem lub mikroskopem, otwierają się (nam) nowe możliwości doświadczalnego skontrolowania i zużytkowania wzorów: gdyż (można) (również) bezpośrednio zliczyć (określić liczbę) cząstek zawartych w jednakowych objętościach – albo lepiej można (obserwować wciąż tę samą partię i powtarzać określenie liczby cząstek w niej zawartych w) (w regularnych (czy dowolnie krótkich?) (tak, nie chodzi o nawet o regularność!)) interwałach czasu.

Tym sposobem empirycznie określić odchylenia od liczby przeciętnej dają się.

Wykonaniem takich badań zajął się pierwszy Svedberg, używając przy tem bardzo pięknej metody eksperymentalnej:

Obserwował (koloidalne) zawiesiny złota (za pomocą) (ultra) mikroskopu którego pole widzenia tak (zostało) zwężone (za pomocą odpowiedniej (zastawy) przyrządu) że widziane było w niej tylko (mało, odrazu) ozn. [?] dającą liczbę (cząstek złota, srebra, selenu / złotnik [?] gummigutty, (?) itd.) Oświetlając preparat tylko w regularnych odstępach czasu (n.p. 39 razy na minutę) otrzymywał liczby odpowiadające kolejnym chwilom.

(W jednym wypadku otrzymano serye 517 liczb) Jako przykład podajemy początek

$n = 120\ldots$

Średnia liczba w wynikająca z całej serye jest $\nu = 1.55$

Widzimy zatem że liczba cząstek (w danej partii obecnych) nie jest jednakową (niezmienną, nie wynosi 1 lub 2, jakby można było się w razie równomiernego rozdziału liczb waha się bardzo wybitnie (między granicami) od 0–5 (a w całej serye do 7). Czy (jest) zgodne z założeniem że układ cząstek jest zupełnie (skontrolowanie zaś czy wielkości cząstek) przypadkowy – to (wymaga wyrachowania empirycznego) średniego odchylenia $\overline{|\delta|}$ lub $\overline{\delta^2}$

Otrzymuje się $\overline{|\delta|} =$ $\overline{\delta^2} = 0.637$

podczas gdy wzór teoretyczny wymagałby $\overline{|\delta|} =$ $\overline{\delta^2} = 0.645$

Zgodność jest zatem zupełnie zadowalająca

Podobne pomiary wykonał też Iljin (rozumowanie Zsigmondyego) nad emulsyami gummigutty i otrzymał takie samo wyniki,

(Ztschr. f. phys. Ch. 83. 592. 1913; Journ. Russ. ph. ch. S. 43, 134, 1912)

t.j. zupełne potwierdzenie wzoru $W(\delta) = \ldots$

Wynika to jest zatem dowodem że w tego rodzaju zawiesinach koloidalnych cząstki istotnie się zachowują jak drobiny gazu idealnego, t.j. że nie podlegają żadnym siłom wzajemnym przyciągania lub odpychania

Rozbieżność odstępstw od prawa Van't Hoffa

~~Łatwo~~ Równie dobrze możnaby też użyć wartości $\overline{\delta^2}$, co umożliwia nieco prostszy rachunek.

w skutek którego stosunek $\frac{p}{p_0}$ mniejszy jest od jedności o wielkość proporcjonalną do (kwadratu promienia [koncentracyi roztworu]) i trzeciej potęgi promienia z gęstości cząstek. Z tego że ściśliwość jest mniejsza niż tego wymaga prawo V. H[off]'a wynika (~~[illegible]~~ [znanego] znanego twierdzenia [Clausius'a] i Schulkera) że między cząstkami emulsyi muszą istnieć siły odpychające które ~~przy większych~~ [wzrastają] [wzrosta] koncentracyach – czyli przy zmniejszeniu odstępów działają.

które przemawiają za bezwzględną ścisłością owego prawa, w granicach dokładności

Westgren Arkiv f. mat. fys. Svensk Ak. B 9, No 5, 1913

Z. phys. Ch. 83, 151, 1913

Svedberg Jahrb. d. R. S. E. 10, 467, 1913, Svedb. Ph. Z. 13, 1069, 1912

---

*) Svedberg ustawił teorię fluktuacyi koncentracyi ( ) ~~[illegible]~~ rozważaniu ~~[illegible]~~ [taki rozwiązanych Kalicinych] użyciu (roztworu rozczynu powierzchniowego) ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ i mierząc fluktuacye (przewodnictwa) prądu (~~elektrycznego~~ [lonicznego]). Sądził że w takim razie ~~fluktuacye po koncentracyi [illegible]~~ fluktuacye prądu elektrycznego muszą być większe w razie użycia stałego roztworu powierzchniowego (Ponieważ fluktuacye istnieć dla potęgi [illegible] [oporu]) [i dowodzi że taki roztwór pow. takie same tylko istnieć będą fluktuacye sferyczne jak roztw. stały.]

Dokładna ~~[illegible]~~ analiza prawdopod. ~~[illegible]~~ [drogą tej [illegible]] [wykazuje jednak] ~~[illegible]~~ błąd argumentacyi Svedberga. Wobec tego ~~[illegible]~~ [nie [illegible]] ~~[illegible]~~ inne jest ~~[illegible]~~ wyniki doświadczeń tych które zdawały się potwierdzać jego argumentacye [19] teoretyczne.

*Jest to sprawa do dziś dnia jeszcze nie wyjaśniona, ale tyle powiedzieć można że ~~[illegible]~~ [występuje tu zasadnicza różnica zależnie od wielkości interwałów.]

W razie jeśli interwały [tak jest] ~~[illegible]~~ [będą dłuższe] ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ cząstki stają się dzięki ruchom całkiem niezależne od poprzedniego układu i (zmienność przypadkowa) wtedy łatwo da się stosowanie teoryi. Natomiast w razie dostatecznie krótkich interwałów zmienność ta musi w pewnym stopniu zależeć od wielkości cząstek i ~~[illegible]~~ [może ściągać za sobą niezawodnie tylko.]

Bardzo ciekawym jest wobec tego wynik dalszych badań Svedberga, które wykazały [po wykluczeniu] istnienie systematycznych odstępstw od tych praw dla roztworów koloidalnych o większej koncentracji. Ponieważ wielkość $\overline{\delta^2}$ jest według wzoru ( ) w bezpośrednim związku z współczynnikiem ściśliwości gazu, więc i w tym wypadku stosunek $\overline{\delta^2}$ empirycznie oznaczonego do teoretycznie obliczonego na podstawie wzoru ( ) (ściślej mówiąc wartości wynikającej ze wzoru) może być miarą odstępstwa od prawa Van't Hoffa dla roztworu koloidalnego.

Svedberg wykreślał tym sposobem stosunek ściśliwości mierzonej β do ściśliwości odpowiadającej wartości prawa Van't Hoffa β_0 i wnioskował że cząstki takich roztworów muszą na siebie wywierać siły odpychające, gdyż β okazało się mniejszem od β_0.

Tak np. dla pewnej emulsji Gummigutty, której cząstki mają promień $a = 0.95 \cdot 10^{-4}$ mm otrzymano następujące wartości stosunku β/β_0 przy różnych koncentracjach [ν = liczba cząstek na 10^{-6} mm^3]

ν =	1.5	3.7	7.4	12.2	18.3	25.5	29.4	36.8	49.0	73.5
β/β_0 =	0.921	.826	.776	.697	.675	.637	.605	.558	.526	.522

Westgren nawet podał (na podstawie całego materiału) (pomiarów ... Svedberga) wzór empiryczny: $1-\beta/\beta_0$ =

Co do natury owych sił odpychających nie posiadamy jeszcze żadnej wiadomości.

Nie może być mowy o wpływie objętości cząstek (które są uważane jako b w równaniu Van der Waalsa) (dotyczące do wykazania analogii z równaniem ...) i sądzę że odnośne rozważania Svedberga nie mają podstaw realnych, gdyż w owych roztworach cząstki zajmowały tylko minimalną (około 10^{-6}) część całej objętości zajmowanej, zatem człon b/v jest znikomo mały.

Możnaby myśleć o siłach natury elektrycznej lub może o siłach napięcia powierzchniowego, albo też o siłach hydrodynamicznych, spowodowanych obecnością cieczy ośrodka między poruszającymi się cząstkami — ale obecnie wogóle istnienie takich odstępstw od prawa Van't Hoffa zostało zachwiane przez badania Westgrena do pewnego stopnia ... prace ... powtórzone. Odstępstwa ... wykonane odmienną metodą, ... (w dalszym ciągu δ) ... tylko sposobu wykonania pomiarów nie zaś zasady użytej metody, która przedstawia nam nadzwyczaj ... prosty sposób badania praw ciśnienia osmotycznego w ... roztworach koloidalnych i ... .

Czasowe zmienności fluktuacyj gęstości

Badania koloidalne, które omawialiśmy w ostatnim ustępie, dowodzą zatem że cząstki rozsianych roztworów koloidalnych, lub zawiesin układają się zupełnie przypadkowo i niezależnie, (podobnie jak drobiny gazu idealnego), ale (zupełnie ...) : że układ ten bezustannie się zmienia, gdyż cząstki te ciągle się poruszają. (Przeciętny kwadrat różnicy dwóch po sobie następujących liczb (ν w naszym sz.) ... pewnego rodzaju miarą dla (prędkości owych zmian), czyli dla prędkości ruchów owych cząstek. Wielkość ... $\overline{\delta^2}$ od częstości wzajemnej ...

x) ... Wielkość tę zaś ... można ... w sposób ... od ... ruchliwości cząstek.

Tym sposobem badania te wiążą się swoją treścią ze zjawiskiem od dawna znanem t.zw. ruchami Browna do których w dalszym ciągu przechodzimy.

Opalescencja roztworów koloidalnych

i uważa się ją oprócz za jedno z głównych kryteriów świadczących do rozpoznania roztw. kol.

Sprawdzenie teoryi ~~zgromadz~~ fluktuacyi przez ~~[illegible]~~ określenie liczby cząstek emulsyi

Sprawd. teorii przez badania nad emulsjami

Svedberg i Inouye

*) Svedberg Z. ph. Ch. 73, 547, 1910; 77, 145, 1911; Westgren Z. ph. Ch. 83, 151, 1913
Koll Z. 9, 219, 1911

Svedberg Die Existenz d. Moleküle

Jako ilustracyę podajemy ~~zestawienie~~ przykład stu [illegible] odnoszących się do pewnego wypadku kiedy przeciętna liczba cząstek widzialnych w polu widzenia była 1·50. Porównanie ~~[illegible]~~ drugiej kolumny ~~podającej [illegible]~~ jak często zauważono pojawienie się n cząstek — oraz trzeciej kolumny podającej wartości obliczone wedł. ( ) wykazuje ~~[illegible]~~ zgodność zadziwiającą; lepszą nawet niż można się spodziewać wobec 100 danych. Tak samo porównanie liczb $\overline{\delta^2} = 0{\cdot}66$ $(\overline{\delta^2})_{obl.} = 0{\cdot}67$

$\overline{\delta^2} = 0{\cdot}64$ $\overline{\delta^2}_{obl.} = 0{\cdot}67$

n	W	W obl.
0	22	22
1	33	34
2	26	25
3	13	13
4	4	5
5	2	1

III. Ruchy Browna

Zarys historyczny

Dzieje wiadomości naszych o t. zw. ruchach Browna stanowią pod pewnym względem ciekawy rozdział w historyi fizyki (i dlatego też wypada i w tem miejscu poświęcić im kilka słów). Dowodzą jak zjawisko, od dawien dawna znane, i niezliczone razy obserwowane przez badaczy zajętych pracami mikroskopijnemi, mogło pójść w niepamięć i pogardę ze strony fizyki oficyalnej, zapoznającej przez długie lata jego doniosłość. Dowodzą też jak puste i bezpłodne są usiłowania eksperymentatorów nie kierujących się teoryą racyonalną, aż wreszcie zjawisko pogardzane od razu (się wyjaśnia i) nabiera pierwszorzędnego znaczenia jako ważne ogniwo w systemie nauki dzisiejszym poglądzie atomistycznym, gdy tylko teorya właściwa daje klucz do jego zrozumienia i bliższego zbadania.

Nazwa ruchu drobinowego (Molekularbewegung) pochodzi od angielskiego botanika Browna, który zauważył w r. 1827, że drobniutkie ziarnka skrobii zawieszone w cieczy wykonują drżące ruchy — [illegible] — przy badaniu mikroskopowem, a przy bliższem badaniu przekonał się, że jest to zjawisko ogólne, wykazywane przez jakiekolwiek drobne cząstki substancyi organicznych lub anorganicznych w takich warunkach obserwowane.

Zjawisko samo co prawda już inni uczeni przed nim spostrzegli, jak np. Needham 1750 v. Gleichen 1764, ale bliżej się niem nie zajęli. Nazwę zaś tą jednak Brown tłumaczył nieco odmiennie od dzisiejszego naszego poglądu, gdyż przez molekuły, drobiny — pojęcie równie jeszcze nie tak wyraźnie jak dzisiaj określone — rozumiał on drobne poruszające się cząstki, więc nazwa oznacza tylko fakt zauważony, bez jakiejkolwiek myśli jego wytłumaczenia.

Natomiast przypuszczeń co do wytłumaczenia pojawiło się więcej niż istotnych przyczynków do znajomości zjawiska samego: Przeróżnie zjawisko miało być: wynikiem sił życiowych wewnętrznych cieczy (S. Exner), prądów konwekcyjnych wywołanych przez promieniowanie świetlne [?] (Regnauld), zjawiska radyometryczne (Kolaczek [?], Quincke), również napięcia powierzchniowego (skutek zanieczyszczeń) (Maltézos [?], [illegible]), siły elektryczne (Jevons, Kühlmann), [illegible] (Meade Bache) i t. d., nierówności napięcia powierzchniowego skutek [illegible] (Quincke).

Niektórzy zaś autorowie upatrywali w tem zjawisku objaw wewnętrznych ruchów drobinowych zawiesiny [?] cieczy (Wiener, Cantoni; Thirion & Carbonelle) nie potrafili jednak podać argumentów decydujących na korzyść tej interpretacyi.

Z pomiędzy tych autorów najtrafniejszym z dzisiejszego punktu widzenia wydaje nam się teoretyczne rozważania Gouy'a, i autor ten

Zrozumiano że ~~Wszak~~ ~~to~~ owe liczby które ~~[illegible]~~ Exner) uważał za miarę ~~i [illegible]~~ prędkości cząstek nie odpowiadają ~~[illegible]~~ prędkości ruchów rzeczywistych tylko są to wypadkowe przesunięcia wynikające w danym czasie z geometrycznego składania wielkiej liczby drobnych wychyleń, ~~[illegible]~~ wielkiej ~~[illegible]~~ mnóstwo pochodzących ~~[illegible]~~ orjentacyi w przestrzeni. Znika zatem sprzeczność wyżej zaznaczona, gdyż oczywiście ~~[illegible]~~ przesunięcie (obserwowane w jednostce czasu) ~~[illegible]~~ może być wielkością ~~[illegible]~~ wiele mniejszą, niż prędkość po zawiłym zygzakowatym torze

~~wypadkowe~~

16

przyczynowej
(istotnie) zdołał do pewnego stopnia okazać niezależność tego zjawiska od zewnętrznych okoliczności (jak [illegible] natężenia oświetlenia preparatu mikroskopowego), co w związku z jego powszechnością wyklucza z góry poważniejsze
innych rozumieć / poprzednio / Pozostawało
użycie [illegible] hipotez. pytanie nietknięte właściwie jedno tylko kwestyi: tj. czy ilościowo
zjawisko ruchów odpowiada wymogom teoryi atomistyczno-kinetycznej, a pod tym względem zdawało
średniej prędkości
się istnieć sprzeczność zasadnicza. Prędkość cząstek mierzona n. p. przez F. Exnera wynosiła mniej więcej
0·0003 $\frac{cm}{sek}$ (dla cząstek emulsyi gumiguty o średnicy 0·001 mm). Tymczasem przyjmując zgodnie z teoryą
kinetyczną że średnia energia drobin cieczy musi się równać energii kinetycznej owych cząstek otrzymałoby
zupełnie był powodem
się prędkość teoretyczną rzędu C = 0·4 cm
[illegible] sprzeczności
[illegible] Sprzeczność [illegible] wówczas autorów różnorodność i dwoistość teoretycznych stanowisk wszystkie że zjawisko
(obcą)
(z drugiej strony)
to ignorowano, tak że w żadnym podręczniku fizyki (z wyjątkiem Lehmann. Molekularphysik)
aż do ostatnich lat
(ani wzmianki o nim nie znajdujemy. [illegible] o (molekularno-kinetycznej istocie jego
Jak obcą zaś ogółowi była myśl
[illegible], tego dowodzi charakterystyczny fakt, że wówczas gdy w ostatnim dziesięcioleciu biegłego
fenomenalistów
stulecia szkoła energetyków: termodynamistów (Ostwald, Helm, Mach, Stallo, Zermelo, Duhem
(atomistów jak Boltzmanna
poglądy atomistyczno-kinetyczne
[illegible] wykazała
w szczególności
także okrzyczała jako nienaukowe naiwne wierzenia, nie znalazł się nikt, nawet po stronie zwolenników
dalszych
kinetyki, któryby wskazał był na ruchy Browna jako (dowód) oczywisty [illegible] w ciałach drobnych
Dopiero gdy w roku 1905 i 1906 się pojawiły
Uwaga do zrozumienia zjawiska i do uzasadnienia poprzednich sprzeczności wyszły równocześnie dwie prace
autora niniejszego referatu
teoretyczne Einsteina i [illegible], oparte na teoryi kinetycznej
one
które przy użyciu metod całkiem odmiennych prowadziły jednak do
(rozumowania)
co do ściślejszej
wyników zgodnych, co do istoty ruchów Browna, (zajęli się tym przedmiotem) stosując jednak ścisłej
[illegible]
(eksperymentatorzy) / na nowo / w tym wypadku
[illegible] metody badania polegającej na statystyce prawdopodobieństwa, [illegible]
porządnie
jeszcze
[illegible] Co do owych prac teoretycznych zaznaczyć wypada (że rozważania Einsteina mają charakter
przy
więcej abstrakcyjny / wypływały z ogólnych jego badań w zakresie mechaniki statystycznej;
ostatnie
teoretycznych
(Pierwszy [illegible] wzorów, określających przesunięcia cząsteczek zawieszonych w cieczy [illegible]
na razie / przewidziane teoretycznie
Einsteinowi ale [illegible] pozostawił kwestyę otwartą czy [illegible] zjawisko odpowiada
(w roku 1903 [2] kiedy się dowiedziałem o istnieniu
temu co znane jest jako ruchy Browna. [illegible] Autor niniejszej pracy [1] zaś) (zjawiska Browna
przez / (1904)
[illegible] przez Exnera przekonany był [2] o jego istocie [3] molekularno-kinetycznej i od tego
nieudanych
czasu usiłował stopniowo rozwinąć jego teoryę, rozważając (bezpośrednio mechanizm) układu cząsteczek * (O niezwykłości
i zmiany występujące wskutek ruchów drobnowych. [illegible]
(dyspersja)
1904
We wynikach spotkał się z pracami Einsteina całkiem niezależną drogą postępując. Autor też na to uwagę
przedmiot który poruszymy niżej w § 5
zwrócił że analogiczne (nieco odmiennych praw muszą występować w gazach. [illegible]
zjawiska ważne)

~~13~~ 17

które pierwszy zamieścił przy Rozdziale V r. ~~a które nieco bliżej badane zostały przez~~ Ehrenhaft Broglie Weiss i i.

Wśród eksperymentatorów którzy podjęli owe badania należy wymienić w pierwszym miejscu Svedberga i Perrina wraz ze swymi współpracownikami. Zostanie tu nie mniej ostatecznie stwierdzone udało się wykazać zupełną ścisłość wzorów teoretycznych (tak że mogą one na odwrót posłużyć do ~~[illegible]~~ obliczenia fundamentalnej odnoszących się do ruchów Browna i rozkładu cząstek w polu grawitacyjnym stałej w teorii kinetycznej, liczby Avogadra. Oznaczenia te zarówno (Patrz również niżej ekspozycja tej liczby, dokładniejszy jeszcze) przewyższają daleko wszystkie dawniejsze metody (Zasadniczo i ~~[illegible]~~), jedynie sposób Millikana, oparty na teorii elektronowej z nią współzawodniczy i do dziś dnia nie jest to mimo całkiem wyjaśnione, który z nich zasługuje na pierwszeństwo.] ~~[illegible]~~ Kończąc ten przegląd historyczny wypada mnie jeszcze zwrócić uwagę na dysertację doktorską pani Dr Haas-Lorentz ~~o której się wspomni~~ zawierającą dobre streszczenie teoretycznych prac na tem polu wraz z pewnymi (własnemi) przyczynkami autorki które stanowią ocale interesujące uzupełnienie ~~dawniejszych~~ badań teoretycznych innych autorów.

[Przybliżone obliczenie prędkości (wielkości cząstek)]

Zasadnicza myśl, na której spoczywa teorya ruchów Browna, jest przyjęcie że cząstki ~~stałe~~ zawieszone ~~[illegible]~~ zachowują się do pewnego stopnia analogicznie jak drobiny, a mianowicie że średnia energia kinetyczna ~~[illegible]~~ ruchu postępowego wykonywanego przez środek masy takiej cząstki równa się średniej energii jakiegokolwiek ruchu postępowego drobiny gazowej przy ~~[illegible]~~ tej samej temperaturze. ~~[illegible]~~ Przypisuje się ~~[illegible]~~ odpowiada to przedstawieniom zatem ~~[illegible]~~ teorya kinetycznej gazów i ~~[illegible]~~ jest bezpośrednią konsekwencją Maxwella zasady ekwipartycyi energii. ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ Analogia drobin gazowych i cząstek emulsyi została zresztą także wyrażona stwierdzona w zjawiskach

Oznaczając zatem masę cząstki przez M, prędkość przez C mamy zatem

1) $$MC^2 = mc^2 = 2\alpha\,\theta = \frac{3H\theta}{N}$$

gdzie spółczynnik α =

~~Wynika to naturalnie także z empirycznego prawa~~ Vant Hoffa, ~~według którego ciśnienie~~

~~cząstek~~ Takie cząstki muszą zatem także wykonywać pewne ciśnienie osmotyczne na ściany półprzepuszczalne, zgodnie z prawem Vant Hoffa ~~[illegible]~~ a mianowicie przy ~~[illegible]~~ jakgdyby były drobinami gazu zawieszonymi i ~~[illegible]~~ empirycznie udowodnionem dla cząsteczek roztworów rozcieńczonych. ~~[illegible]~~ To prawo odwrotnie możnaby też uważać za dowód

2). $$p\,H = \frac{nH\theta}{V}$$

słuszności powyższego przypuszczenia, gdyby istotnie owego ciśnienia dało się bezpośrednio doświadczalnie stwierdzić w emulsyach. ~~Kto zaś~~ W tem to pewno leży ~~[illegible]~~ trudność. Ekstrapolacya jego z roztworów rzeczywistych na emulsye ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ zbyt ryzykowną, musi się oprzeć na ogólnych ~~[illegible]~~ wywodach Maxwella o ekwipartycyi energii, które w zastosowaniu do cząstek emulsyi bezpośrednio dowodzą słuszności ~~[illegible]~~ twierdzenia I

Później powrócimy jeszcze do

Nie wchodzimy na tem miejscu w kwestyę dokładności oznaczeń liczby N, na razie przytaczamy te

obserwacye tylko jako oczywisty empiryczny dowód analogii cząstek emulsyi z drobinami gazu idealnego i jako

doświadczalne stwierdzenie podstaw, na których spoczywa teorya tego rodzaju zjawisk.

*) Interesującem byłoby zbadanie odchyleń od prawa które powinny się ujawnić w zawiesinach więcej

stężonych, oraz porównanie ich z badaniami Svedberga co do osmozy prawa Ac

---

Przechodzimy do właściwej teoryi ruchów Browna.

Że cząstki emulsyi muszą odbywać ruchy samodzielne, jest znaną oczywistością według tego cośmy dotychczas już

powiedzieli. Wnet według wzoru ( ) liczba cząstek zawartych w danej objętości jest zmienna, podobnie też

z wzoru ( ) wnioskować można (patrz Einstein), że każda cząstka emulsyi z czasem swoją pozycyę zmienia

w ten sposób, że w ciągu bardzo długiego czasu T przebywa przez pewien czas

$T e^{\cdots} \, dy$

znajdować się będzie we warstwie dy odległej o y od dna naczynia.

Z jaką prędkością jednak owe zmiany liczby cząstek lub zmiany położenia ich występują, to właśnie zależy od wyników, które dotychczas bliżej nie zbadaliśmy:

od ruchliwości „Browna”.,

Najprościej ocenić możemy tę ruchliwość Browna w następujący sposób wyznaczyć nie całkiem ścisły ...

~~Według relacyi (1) cząstka o masie M zawieszona w cieczy nie może być stale nieruchoma; ...~~

Ponieważ że środek ciężkości cząstki porusza się przeciętnie z prędkością C przecież ruchu tego wskutek ciągłych przypadkowych zmian kierunku,

a to dla tego że

pochodzi tylko z tego że droga tego punktu w chwili zmienia kierunek, a długość przybliżona prostoliniowych krótkich

drogi jest znikomo mała.

Według znanych praw mechaniki wynikałoby że

Ruch prostolinijny ciała rzuconego w cieczy lepkiej z prędkością początkową C_0 zmniejszałaby według

prawa wykładniczego, tak że odległość w tym kierunku przebyta w przeciągu czasu τ byłaby:

$$\frac{dx}{dt} = C_0 e^{-\frac{W}{M}t}$$

$$x = C \left[t + e^{-t\frac{t}{\tau}} - 1 \right]$$

Ciało dochodzi zatem z czasem aż do

W miarę jak ciało M traci swoją prędkość początkową w kierunku X nabywa jednak wskutek nieregularnych

uderzeń otaczających drobin ośrodka, normalnych składowych $\frac{dy}{dt}$ $\frac{dz}{dt}$, tak że ta się zakrzywia, wypadkowa prędkość pozostaje

niezmniejszona. Jako miarę czasu podczas którego ruch zachowuje pierwotny kierunek, można uważać czas

relaksacyi $\tau = \frac{M}{W}$

po upływie tego czasu kierunek ruchu jest zupełnie zmieniony i tym sposób zależny zupełnie od przypadku.

Możemy ruch cząstki porównać z ruchem drobiny gazowej, której długość średniej „drogi swobodnej” wynosiłaby $\lambda = C\tau$

tj. drogi między kolejnymi spotkaniami przeciętnego

i która zatem przy każdym spotkaniu zmienia całkiem przypadkowo kierunek ruchu

~~...~~ Chodzi więc obecnie o obliczenie odstępu z pozycyi pierwotnej,

po przebyciu wielkiej ilości „dróg swobodnych” o wszystkich możliwych kierunkach.

osiągniętego przez drobinę gazową ~~po upływie czasu~~ ~~długiego w porównaniu z czasem spotkania~~

~~Odpowiednio więcej tego wzoru nie będzie pewne~~

Nie jest to jednak wzór który w naszym wypadku należy stosować gdyż w rzeczywistości drogi λ nie są wszystkie jednakowe (*prostolinijne*), tylko istnieje ~~[illegible]~~ *dróg swobodnych* według wzoru (*) a prawdopodobieństwo ~~[illegible]~~ tychże określone jest wzorem

$$W(x)\,dx = e^{-\frac{x}{\lambda}}\,dx$$

~~A~~ Wzór ~~[illegible]~~ poprzedni wówczas otrzymuje o tyle się zmienia że ~~[illegible]~~ zamiast λ^2 należy podstawić średnią wartość kwadratu tych dróg czyli ~~[illegible]~~ $\overline{l_n^2} =$ ~~[illegible]~~ $n\,\overline{z^2}$

~~Które uwzględnimy od tamtego wyrażenia~~ *Ponieważ zaś* $\overline{z^2} = \int_0^\infty z^2\, W(z)\, dz = 2n\lambda^2$

otrzymujemy przy uwzględnieniu zmienności tych dróg wyrażenie

$$\overline{l_n^2} = 2n\lambda^2 = 2(C\tau)^2\frac{t}{\tau} = 2C^2 t\tau$$

(*) Wzór ten odnośnie ... w odmienny sposób

Jeżeli chodzi o cząstki kuliste zawieszone w cieczy (*lepkiej*), współczynnik oporu W jest określony przez prawo Stokesa $W = 6\pi a\mu$ i otrzymujemy ostatecznie:

Dyskusya wyniku

co do rzędu wielkości nie zaś

że (*w końcowy*) ~~[illegible]~~ określa rząd wielkości Δx nie zaś współczynnik liczbowy *) ~~[illegible]~~

*) ~~W pierwotnej mojej pracy [illegible]~~ *Pierwotnie sądziłem, że* (*poprawniej tu*) ~~[illegible] wzór [illegible]~~ przez wprowadzenie (współczynnik liczbowy *ścisły*)

[na podstawie rozważań uwzględnionych z poprzednich] $\frac{8}{3\sqrt{3}}$. Ścisłejsza teorya (S ..)

nie wykazała dotychczas przekonały mnie że ta poprawka nie ma racyi.

Zresztą z góry zastrzegłem się że ~~[illegible]~~ współczynnika liczbowego ~~nie przypisuję żadnej wagi~~ uważam za wątpliwy, i do (*którego jego nie przywiązywałem żadnej wagi*).

$$\int_0^\infty e^{-\frac{x}{\lambda}}\,dx = \lambda$$

$$\int_0^\infty e^{-\alpha x}\,dx = \frac{1}{\alpha}$$

$$\int_0^\infty x^2 e^{-\frac{x}{\lambda}}\,dx =$$

$$\int x\, e^{-\alpha x}\,dx = \frac{1}{\alpha^2}$$

$$\int x^2 e^{-\alpha x}\,dx = \frac{2}{\alpha^3}$$

Otóż łatwo obliczymy średni kwadrat odległości l_n osiągniętej po n-tem spotkaniu z odległości po (n−1) spotkaniu l_{n-1}, zważywszy że z trójkąta (l_n, l_{n-1}, λ) wynika

$$l_n^2 = l_{n-1}^2 + \lambda^2 - 2\, l_{n-1}\, \lambda \cos\varphi$$

i że wszystkie wartości kąta nachylenia φ drogi λ względem prostej l_{n-1} są jednakowo prawdopodobne, jeśli kierunki następujących po sobie dróg swobodnych są od siebie całkiem niezależne.

Mamy zatem $\overline{l_n^2} = \overline{l_{n-1}^2} + \lambda^2$

a przeciętny kwadrat odległości l_n osiągniętej w czasie t, to jest po przebieżeniu n dróg swobodnych, według reguł przypadków skombinowanych, będzie zatem

$$\overline{l_n^2} = n\lambda^2 = \frac{Ct}{\lambda}\cdot\lambda^2 = Ct\lambda = \frac{C^2\tau^2 t}{\tau}$$

Odstęp osiągnięty wskutek ruchów Browna w czasie t)

$$\overline{l_n^2} = 2C^2 t\tau = \frac{\alpha\theta}{W}t = \frac{H\theta}{N}t = \frac{6H\theta}{NW}t$$

według wzoru Stokesa dla cząstek kulistych:

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{1}{3}\overline{l^2} \quad \%/.$$

Rozumie się że uproszczony rachunek ten jest tylko przybliżeniem ważnym, gdyż w rzeczywistości drogi λ nie są prostolinijne, a w związku z tem istnieje pewna dowolność w przyjęciu co do długości czasu τ, i t.d., dla tego też a priori można przewidywać tylko podobieństwo co do wielkości Δx oraz ogólnej zależności od różnych warunków. Okazało się jednak później że ściślejsza teorya do tego samego dochodzi wyniku.

W każdym razie powyższe rozumowanie daje jednak wyraźny obraz całego zjawiska i wystarcza do określenia jego rysów charakterystycznych. Pod tym względem podkreślmy zwłaszcza następujące wnioski:

1). Średnia odległość l nie wzrasta proporcyonalnie do czasu, tylko do pierwiastka z czasu; (z powyższej przyczyny) prawidło bardzo ogólne, cechujące zjawiska które wynikają według zasad prawdopodobieństwa jako wypadkowe z wielkiej liczby pojedyńczych indywidualnych wydarzeń (mogących się równie dobrze przyczynić do wzrostu w sposób dodatni jak i ujemny). Rozumie się równocześnie, że nie można wcale podać „prędkości" ruchów Browna w zwykłem znaczeniu słowa, bo zależy wszystko od długości czasu obserwacyi: im krótszy przeciąg czasu bierzemy pod uwagę, tem większy będzie stosunek $\frac{\text{odległość}}{\text{czas}}$; tylko o ile byśmy brali pod uwagę interwały rzędu mniejszego niż czas τ ruchu przybliżenie prostolinijnego, otrzymalibyśmy określoną prędkość ruchu, a mianowicie wartość C.

~~Ponieważ że prędkość C [illegible]~~ Pamiętać musimy jednak, że prędkość C bezpośrednio zmierzyć nie można, gdyż kierunek ruchu cząstki wskutek uderzeń otaczających drobin co chwila zmienia kierunek; ~~[illegible]~~ przesunięcie wystąpiące obserwowane w przeciągu pewnego czasu jest sumą geometryczną wielkiej liczby drobnych kawałków, stanowiących boki drogi dziwacznie zygzakowatej i będzie bez porównania mniejsze niż odpowiadająca suma tychże.

~~Ażeby dojść do~~ ~~[illegible]~~ (oceny ilościowej) ~~tej metody~~ tej prawidłowości można dojść różnemi metodami argumentacyi. Najbezpośredniejszy – choć tylko przybliżony sposób – jest następujący.

~~[illegible]~~ Przy czem ... oznacza opór, który ciało doznaje poruszając się w cieczy z prędkością 1; odwrotność tej wielkości będziemy nazywać (za Einsteinem) ruchliwością owej ciała. Opór ten pochodzi oczywiście od uderzeń drobin otaczających środka, które ~~[illegible]~~ przeciwnie będą przeciwdziałać chwilowemu ruchowi ciała. ~~Uderzenia~~ Impulsy przypadkowe będą jednak także posiadać pewną składową prostopadłą do osi X, które ~~[illegible]~~ wytworzą z czasem ~~[illegible]~~ składowe prędkości w kierunku osi Y, Z. Ponieważ zaś przeciętna energia kinetyczna ma pozostać równa wielkości C, widzimy że dla cząstki poruszającej się z prędkością „drobinową" (owej) (   ) hamowanie ruchu w kierunku X i równoczesne nabywanie składowych prędkości prostopadłych są zjawiska ze sobą zespolone; wypadkowa prędkość pozostaje niezmieniona, tylko tor się zakrzywia.

2). Ruch Browna jest zupełnie niezależny od gęstości cząstek poruszających się i tylko zależy od ich wielkości. – Rozumieć to można zważywszy że cząstka o większej masie M posiada wprawdzie mniejszą prędkość C ale za to przez dłuższy czas τ odbywa drogę przybliżenie prostolinijną, tak że stosunek $C\tau$ pozostaje mniej więcej zupełnie.

3). Ruchliwość jest odwrotnie proporcjonalna do spółczynnika lepkości cieczy. Od dawna dawna już zauważono, że np. w gliceryni ruchy te są bardzo słabe. ~~Jako przykład podany~~ ~~liczbę podane przez~~ Perrina.

Także wpływ temperatury, przypisywany ruchowi Browna, pochodzi przeważnie od zmniejszenia lepkości itp.

4). Ruchliwość jest odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka z promienia cząstki. Również to było wiadomo od samego początku że mniejsze cząstki ruszają się prędzej od większych, ale dokładniejsze wyniki liczbowe dotyczą dopiero późniejszych eksperymentów.

Dyskusją wyników badań doświadczalnych zajmiemy się jeszcze dalej w § ...

Prawdopodobieństwo przesunięć różnej wielkości

Prawo rozkładu przesunięć

Przedewszystkiem wypada nam jeszcze zastanowić się nad jedną kwestyą, której dotychczasowy wywód nie rozwiązał. Ale wprawdzie ustaliliśmy średnią wielkość przesunięć ale nie zastanawialiśmy się jeszcze

Pod tym względem jednak rozumowanie powyższe daje nam odpowiedź bardzo prostą. Porównaliśmy cząstkę z drobiną gazową, zakreślającą drogę ..., skierowane po każdem spotkaniu z jednakowem prawdopodobieństwem w jakimbądź kierunku przestrzeni. Równie prawdopodobne są zatem każdym razem wartości dodatnie jak i ujemne dla wielkości x. Powstanie przesunięć dodatnich o ile przypadkowo wytworzy się nadwyżka x nad ujemnemi. A do prawdopodobieństwa takiego nadmiaru stosuje się znane twierdzenie Bernoulliego, „prawo błędów" Gaussa.

~~Zatem to przedewszystkiem wykazuje że~~ prawdopodobieństwo osiągnięcia dodatniego nadmiaru x, przy n wypadkach niezależnych

Stwierdzenie doświadczalne prawa rozkładu

~~[illegible]~~ (ilościowy) dowód, iż istotnie prawo rozkładu przypadkowego, jak ( ) ~~[illegible]~~ wynika z porównania ~~liczb~~ rozkładu punktów, jako funkcji odległości $\rho = \sqrt{\xi^2 + \eta^2}$, z wzorem teoretycznym dwuwymiarowym, który wynikającym przez uogólnienie (2):

$$p(r)\,dr = \frac{1}{2\pi\xi^2} e^{-\frac{r^2}{2\xi^2}} 2\pi r\,dr$$

Ilustruję to liczbami ~~pytanymi~~
(W tablicze ~~poniżej przytoczonej~~ liczby zestawione, w której pierwszego rzędu ~~zestawione~~ podaje środki obszarów kołowych (biorąc jako jednostkę czwartą część pierwiastka z empirycznie oznaczonego średniego kwadratu odległości od środka), liczby drugiego rzędu ilość punktów obliczonych według wzoru ( ) na 500 obserwacji, a ostatniego liczby ~~[illegible]~~ odpowiednio spostrzeżone:

0–1	1–2	2–3	3–4	4–5	5–6	6–7	7–8	8–∞
32	83	107	105	75	50	27	14	7
34	78	106	103	75	49	30	17	9

Uważać trzeba że jest to piękne potwierdzenie prawidła rozkładu przypadkowego.

Jeśli bowiem pojedyncze zjawisko równie dobrze może mieć znak dodatni jak ujemny, to stąd prawdopodobieństwo aby pośród n prób y razy więcej było (względnie) dodatnich niż ujemnych, będzie

$$p(y) = \frac{1}{2^n}\frac{n!}{\frac{n-y}{2}!\,\frac{n+y}{2}!}$$

co dla dużych n, y na które czas dzieli się przechodzi w

$$p(y) = e^{-\frac{y^2}{2n}}\sqrt{\frac{2}{\pi n}} \qquad \text{// czyli w granicy . . . gdy przypadni} \quad \sqrt{\frac{1}{2\pi n}}\, e^{-\frac{y^2}{2n}}\, dy$$

Przyjmując wielkości przesunięć pojedynczych $\pm\lambda_n$ jednakowe, tak że całkowite przesunięcie jest proporcjonalne do y, otrzymujemy wzór na prawdopodobieństwo przesunięcia (ξ), prawo formy

$$p(\xi)\,d\xi = \frac{\sqrt{\alpha}}{\sqrt{\pi}}\, e^{-\alpha\xi^2}\, d\xi = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{\xi^2}}}\, e^{-\frac{\xi^2}{2\overline{\xi^2}}}\, d\xi$$

charakterystycznej dla rozkładu błędów według Gaussa, przy czym współczynnik α związany jest z średnim kwadratem odstępów ξ przez relację

$$\overline{\xi^2} = \frac{1}{2\alpha}$$

Zupełnie ten sam wynik do się równie wyprowadzić pod ogólniejszym założeniem że przesunięcia λ_n są różne, jeśli tylko 1). prawdopodobieństwo dodatniego przesunięcia $+\lambda_n$ równe są prawdopodobieństwu przesunięcia ujemnego $-\lambda_n$, 2). (że przesunięcia pojedyncze) zjawiska niezależne 3). liczba ich jest duża

Wzór ten sprawdzili naocznie wyczerpująco Perrin i Chaudesaigues (przy sposobności badań o których dalej) (Gummi-Gutti) co 30 sekund obserwując przesunięcia cząstek emulsyi gummigutty (o promieniu $a = 0{\cdot}212\,\mu$) dokonane w interwałach 30 sekund. Tabliczka następująca wskazuje w pierwszym wierszu liczby przegrody (wielkości $1{\cdot}7\,\mu$ każda), drugi liczby przesunięć które wpadły w obręb odpowiedniej przegrody, trzeci liczby obliczone na podstawie wzoru ( ) (przy uprzedniem określeniu współczynnika $\overline{\xi^2}$)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
48	38	36	29	16	15	8	7	4	4
44	40	35	28	21	15	10	5	4	2

Podobnie też można (według Langevina) wykreślić obliczone pod mikroskopem przesunięcia jako wektory z wspólnego początku spółrzędnych. Diagram tak otrzymany, który przypomina wygląd tarczy, (w Langevin ?) tarczę której środek służył jako cel przy strzelaniu,

Związek z teorią dyfuzji

Zauważmy jeszcze że wzór (określający prawdop. przesunięć) da się napisać w formie

$$p(\xi)\,d\xi = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\left(\frac{\xi}{2\sqrt{Dt}}\right)^2}\, d\xi$$

ponieważ według ξ $\overline{\xi^2}$ rośnie proporcjonalnie do czasu t. Przytem wprowadziliśmy stałą D na razie tylko jako skrócenie do oznaczenia stałego stosunku którędy teraz dalej wyznaczamy: $D = \frac{\overline{\xi^2}}{2t}$

Jeśli zatem za czas $t=0$ istniał pewien dany rozkład cząstek, (przez funkcję $F_0(x)$), tak że gęstość, czyli ilość liczba przypadająca na jednostkę objętości w odstępie x, była znana, stąd po upływie czasu t ustalisz rozkład prawdopodobny:

$$F(x,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \int_{-\infty}^{+\infty} F_0(x)\, e^{-\left(\frac{x-\xi}{2\sqrt{Dt}}\right)^2} d\xi$$

W rachunku powyższym chodzi nam o wypadkowe odległości cząstki z pozycji początkowej.

Jeżeli zaś chodzi nam o rzut ruchu na kierunek stały, który obrać możemy za oś $\bar{X}$, w takim razie widzimy z powodu $\Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2 = l^2$.

~~przeciętna~~ średnia wartość kwadratu odległości Δx w danym czasie odpowiedniej będzie trzecią częścią wartości ~~przeciętnego~~ kwadratu całkowitej odległości

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{1}{3} l^2$$

W tej (dalszej) formie da się przedstawić ogólna całka zasadniczego równania dyfuzyi ~~substancyi, której~~

$$\frac{\partial \nu}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \nu}{\partial x^2}$$

i także łatwo sprawdzić można że wyrażenie ( ) temu równaniu zadość czyni.

Widzimy więc że cząstki emulsyi dyfundują w skutek ruchów Browna przez otaczający środek podobnie jak drobiny substancyi której współczynnik dyfuzyi D, ~~[illegible]~~

Z tym współczynnikiem związany jest zatem średni odstęp osiągnięty w czasie t przez relacyę

$$\overline{\xi^2} = \frac{1}{2\alpha} = 2Dt \qquad D = \frac{\overline{\xi^2}}{2t}$$

który daje się także łatwo wyprowadzić ~~[illegible]~~

Tego związku można użyć (według pomysłu Einsteina), aby za pomocą abstrakcyjnego rozumowania wyprowadzić dokładny wzór dla wielkości $\overline{\xi^2}$. ~~[illegible] hipotezę że fikcyjne~~ Opierając się na pojęciu ciśnienia osmotycznego i posługując się hipotezą że zjawisko dyfuzyi wytłomaczyć się daje

za pomocą fikcyjnego pojęcia ciśnienia osmotycznego, które cząstki z miejsc większej koncentracyi popycha ku miejscom o mniejszej koncentracyi, można obliczyć prędkość tego ruchu dyfuzyjnego.

Z wzoru Alb. ( ) wynika, że w razie jeśli liczba pramodołów n jest zmienna w kierunku osi X: mianowicie,

~~[illegible]~~ że na cząstki, w warstwie Δx zawarte, działać będzie ciśnienie osmotyczne (i pewnej jednostkowej)

$$F = \frac{\partial n}{\partial x} \Delta x \frac{H\theta}{V}$$

Liczba tych cząstek wynosi $n \Delta x N$, zatem otrzymamy ~~[illegible]~~ $\frac{H\theta}{N}\frac{1}{n}\frac{\partial n}{\partial x}$ jeśli wielkość F podzielimy przez ową liczbę i przez współczynnik oporu W: i prędkość ruchu ~~[illegible]~~

$$u = \frac{1}{W} \frac{H\theta}{N} \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x}$$

~~gdyż N = liczba [illegible] drobin w gramdrobinie~~

~~na każdą z nich zatem przypada siła~~

~~$$\Delta F = \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x} \frac{H\theta}{N}$$~~

~~która według prawa Stokesa powoduje ruch z prędkością~~

(dla tego ruchu odnosi się pod wpływem tej siły)

Jeśli zatem przyjmiemy prawo Stokesa, to opór którego one doznają poruszając się z prędkością u w kierunku X jest $6\pi\mu a\, u\, n \Delta x N = \frac{\partial n}{\partial x} \Delta x H\theta$

z drugiej strony współczynnik dyfuzyi oznacza

$$D = n N u \cdot \frac{4}{3}\pi a^3 \rho$$

Piszemy to równanie jeszcze w formie

$$u n = \frac{H\theta}{6\pi\mu a N} \frac{\partial n}{\partial x}$$

widzimy że (lewa strona) oznacza ilość gramodrobin przechodzących przez (daną) przekrój jednostkowy w kierunku osi X, zatem współczynnik prawej strony ma znaczenie wielkości D

Z drugiej strony

Ilość pramodołów przechodzących przez przekrój jednostkowy w jednostce czasu która musi się równać, to czyni współczynnik dyfuzyi i spadku koncentracyi: $n u = D \frac{\partial n}{\partial x}$

zatem otrzymujemy przez podstawienie u wielkość współczynnika dyfuzyi: $D = \frac{H\theta}{N} \frac{1}{W}$

Wreszcie na mocy rozważań § lub podobnych argumentacyi łatwo udowodnić wzór $\xi^2 = 2Dt$ (por. …)

Tak (otrzymujemy) (że ostatecznie przy podstawieniu prawa Stokesa) wzór dokładny („ „)

Dla średniego kwadratu przesunięcia równoległego do X, które w ciągu czasu t się ustanowi:

$$\overline{\xi^2} = \frac{H\theta t}{3\pi\mu a N} = \frac{2}{W} \frac{H\theta}{N} t$$

Widzimy że ….

Languori a metodo oblicuo

[Ta była lekka w połowie – przeczytać?
w kartce [illegible] [illegible]
[illegible] [illegible]]

$$m = \frac{\mu}{N}$$

$$mc^2 = 3R\theta m = \frac{3R\theta\mu}{N} = 3\frac{H\theta}{N}$$

Przybliżone obliczenie przemiany
w środku ciekłym

Wszystkie teoretyczne rozumowania opierano albo na nieco śmielej ekstrapolacji z zachowania się "wstworów „magnetycznych" na ~~[illegible]~~ analogię, albo też, co z punktu widzenia teorii jest poprawniejsze,

* Jest to o tyle uzasadnione iż w niektórych przypadkach, jakieś sprzężenie siły między cząstkami wstworów kolosalne dla wytworzenia [illegible]. (Dulong ?)

Dziś jednak posiadamy ~~już~~ także niewątpliwe dowody doświadczalne słuszności równania (2) w zastosowaniu do rozrzedzonych zawiesin. Tem samem upadłe gw...

Ponieważ prawo to łączy się ściśle z teorią ruchów Browna, poświęcimy jej ~~[illegible]~~ omówieniu nieco uwagi.

Jeden sposób ~~[illegible]~~ empirycznego sprawdzenia ważności prawa (2) dla zawiesin polega na obserwacji ~~statystycznego~~ ~~rozkładu~~ rozkładu przestrzennego jej cząstek. ~~Jest to bezpośrednio zrozumiałe że się~~

Rozumie się przez się że układ cząstek nie będzie idealnie jednorodny w każdej chwili, to znaczy że nie mogą one tworzyć układu regularnego o całkiem ~~je~~ równych odstępach między cząstkami. ~~[illegible]~~ Muszą zatem ~~[illegible]~~ w każdej chwili zdarzać się które istnieć przypadkowe zgęszczenia i rozrzedzenia w różnych częściach przestrzeni wypełnionej emulsją ~~i tylko~~ (średniej wartości (odpowiadającej przeciętnej czasowej lub przestrzennej) odpowiadającej rozkładowi całkiem jednostajnemu. Niech ~~Naprzykład~~ ν_0 będzie (liczbę cząstek która by przy równomiernym rozkładzie przypadła na ~~Dla prawdopodobieństwa zgęszczenia~~ daną przestrzeń, a ~~ν~~ liczbę istotnie w danej chwili w niej się znajdującą tak że $\delta = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}$ jest owem ~~[illegible]~~ chwilowem zgęszczeniem; liczbę tą (ujemne ~~[illegible]~~ ~~za wielkość [illegible]~~

Wtedy można na podstawie rozważań statystyczno kinetycznych wyprowadzić ~~[illegible]~~ wzór dla *) prawdopodobieństwa danego zgęszczenia zawartego w granicach δ .. $\delta + d\delta$ w formie

$P(\delta)\, d\delta =$

*) Smoluchowski, Bull. Ac. Crac.

a z tego wynika średnia wartość odchylenia od normalnej ~~zgęszczenia~~ ~~[illegible]~~ gęstości

$$\bar{\delta} = \sqrt{\overline{\delta^2}} = \qquad \frac{\partial v}{\partial p}$$

~~[illegible]~~ gdzie $\frac{\partial v}{\partial p}$ przedstawia „ściśliwość” emulsji, ~~[illegible]~~ da się obliczyć z równania charakterystycznego $v = f(p, \theta)$ [wyrażającego związek między ciśnieniem osmotycznem, temperaturą i objętością „Gazu”]

Można zatem także odwrotnie (określić empirycznie) ściśliwość, ~~[illegible]~~ i tem samem określić kształt równania charakterystycznego, obserwując owe przypadkowe odchylenia od ~~normalnego~~ równomiernego rozkładu cząstek.

W razie jeżeli istnieje związek formy Boyle-Charles (2) otrzymamy $\bar{\delta} = \frac{1}{\sqrt{\nu_0}}$, gdyby zaś ~~istniały~~ między cząstkami zachodziły siły przyciągające, odpowiadające wyrazowi $\frac{a}{v^2}$ w równaniu Van der Waalsa, odchylenia ~~[illegible]~~ $\bar{\delta}$ byłyby większe; przeciwnie siły odpychające (~~[illegible]~~ jako przeciętnej objętości ~~[illegible]~~ cząstek) musiałyby się uwydatnić w większej równomierności rozkładu, czyli ~~[illegible]~~ zmniejszeniem odchylenia $\bar{\delta}$.

(Istnienie żadnego jednak

Prawo Boyle'a (2) wymaga żeby ~~wpływ żadnych sił~~ siły międzycząsteczkowe były zupełnie małe w tym wypadku zatem prawdopodobieństwo pobytu ~~[illegible]~~ cząstki w danem miejscu jest całkiem niezależne od

Podajmy jeszcze jedną metodę wyprowadzenia wzoru tego w najogólniejszej postaci (która zresztą pochodzi od Langevina), ponieważ jest rachunkowo bardzo prosta i łatwo daje się zastosować także [illegible] [Langevin] ¹)

Wyobraźmy sobie że ciało pewnej liczby dowolnych pozycyj podlegających, zjawiskom „Browna", określonym współrzędnymi wektorowymi α, przyczem dla każdego ciała została wartość początkowa jej za czas $t=0$ przyjęta $\alpha=0$, która może być np. odległość wzdłuż osi X lub takie kątem obrotu koło osi stałej.

Niech energia kinetyczna tej dla tego ciała będzie $I = \frac{m}{2}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2$, i niech ciało podlega tylko oporowi $\frac{1}{\beta}\frac{d\alpha}{dt}$ oraz nieregularnym przypadkowym pojedyńczym uderzeniom drobin oraz wywierającym siłę (lub moment) F proporcjonalnym do prędkości. Wtedy równania ruchu tego ciała posiadają formę

$$m\frac{d^2\alpha}{dt^2} = F - \frac{1}{\beta}\frac{d\alpha}{dt}$$

Mnożąc przez α otrzymujemy przez proste przekształcenie:

lub wyprowadzając

$$\frac{m}{2}\frac{d^2}{dt^2}(\alpha^2) + \frac{1}{2\beta}\frac{d}{dt}(\alpha^2) = F\alpha + m\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2$$

lub całkując wedle czasu t (i uwzględniając że $\alpha=0$ za czas $t=0$)

$$\frac{m}{2}\frac{d}{dt}(\alpha^2) + \frac{\alpha^2}{2\beta} = \int F\alpha\, dt + 2t\bar{I}$$

Jeśli dodamy zaś odpowiednie równania dla wszystkich tych ciał i podzielimy przez liczbę tych, otrzymamy równanie określające zmienność przeciętnej wartości $\overline{\alpha^2}$:

$$\frac{m}{2}\frac{d}{dt}(\overline{\alpha^2}) + \frac{1}{2\beta}\overline{\alpha^2} = 2t\bar{I}$$

Pierwszy człon po prawej stronie równa się bowiem $\int F\alpha\, dt = \Sigma\,\alpha\int F dt$ sumie z iloczynów z dowolnych wartości współrzędnej α oraz z impulsów doznanych przez ciało w przeciągu czasu t; jeśli zaś owe impulsy, pochodzące z uderzeń drobin, mają charakter zupełnie przypadkowy, wartości tego członu (dla wszystkich razem ciał) z równym prawdopodobieństwem mogą posiadać znak dodatni jak ujemny, zatem musi być znikomo mały w porównaniu z drugim członem po prawej ręce, przedstawiającym iloczyn z czasu i z średniej energii kinetycznej ruchu $\frac{d\alpha}{dt}$, która dla wszystkich jest jednakowa.

Jest to średnia energia według twierdzenia Maxwella o ekwipartycyi musi się równać:

$$\bar{I} = \frac{1}{2}\frac{H\theta}{N}$$

Łatwo tedy scałkować owe równanie, opuściwszy wspomniany człon $\int F dt$. Otrzymujemy

$$\overline{\alpha^2} = \beta\left[\frac{2H\theta}{N}t - Ce^{-\frac{t}{\beta m}}\right]$$

Ponieważ zaś początkowa wartość za czas $t=0$ ma być $\alpha=0$, więc człon zawierający C musi zniknąć (zresztą owa funkcja wykładnicza maleje nadzwyczajnie szybko w porównaniu z [illegible]) i otrzymujemy wzór dla przeciętnego kwadratu odchylenia współrzędnej α z pozycji początkowej:

$$\overline{\alpha^2} = \frac{2H\theta}{N}\frac{t}{W}$$

Jest to wzór dla α w najogólniejszej postaci, który uzyskuje za pomocą dość zawiłego rozumowania, tworzącego ogólniejsze opracowanie metody (β)

$$\overline{\alpha^2} = \frac{2H\theta}{N}\beta t$$

Einstein [illegible] tę formę w postaci [illegible] wstawiając $\frac{1}{W} = \beta$ w charakterze parametru

¹) Langevin

Znaczy to, że na mocy wykładu początkowego przepowiadamy wykład późniejszy, czyli podajemy statystykę samoistnej (dyfuzyi cząstek emulsyi. Istotnie wiadomo że

*) Rozważania odpowiednie podałem dla dyfuzyi drobin gazowych już w roku 1906

Poznajemy zatem dokładnie znaczenie spółczynnika D wprowadzonego .. : jest to spółczynnik dyfuzyi cząstek emulsyi, który (w statystyce ruchów Browna) ... w czasie (związany jest z średnim odstępem osiągniętym w czasie t przez cząstki) zapomocą równania

$$\overline{\xi^2} = 2Dt.$$

\#

Istnienie zjawisk dyfuzyi w tego rodzaju emulsyach istotnie znane było już Exner ... w r.

ale ilościowe obserwacye są bardzo utrudnione powolnością tych zjawisk czyli małością liczby spółczynnika D (patrz §.)

Wiadomo że przez dziesiątki lat — teorya pomijająca rozwój teoryi tych zjawisk — brak ciśnienia osmotycznego uważano za (jedną z) charakterystycznych dla roztworów koloidalnych.

Udało się jednak L. Brillouin'owi wykonać nawet precyzyjny pomiar ilościowy spółczynnika dyfuzyi w pewnym wypadku, zapomocą metody bardzo pomysłowej. Polegała ona na fakcie, że cząstki gummiguty, zawieszone w glicerynie, przylepiają się do ścian naczynia szklanego, gdy tylko przypadkowo z niemi się zetkną; zmniejszenie koncentracyi warstw powierzchownych (przez ścianę) wywołuje dyfuzyę z wnętrza naczynia, tak że z liczby cząstek gummiguty przylepiających się do ściany obliczyć się daje spółczynnik dyfuzyi.

Otrzymano $D = 2.3 \cdot 10^{-11}$ t. j. liczbę 140 000 mniejszą niż dla dyfuzyi cukru w wodzie, a stwierdzono przy tem równocześnie związek z rozmiarami cząstek i lepkością cieczy, dany przez równanie ( )

do którego następnie przejdziemy.

Rozumowanie stosowane w powyższym wykładzie dało nam pogląd bezpośredni na mechanizm ruchów Browna, ale posiadało tę niedogodność że wymagało pewnych uproszczeń rachunkowych, które powodują pewne niepewności co do spółczynnika liczbowego występującego w wzorze ( )

Teorya dyfuzyjna ruchów Browna

Obliczenie ruchów Browna na podstawie dyfuzyi

Pod tym ostatnim względem inne metody rozumowania, natury więcej pośredniej, ścislejsze dają wskazówki.

Tak można (według pomysłu Einsteina) obrać za punkt wyjścia poprzedni nasz wniosek końcowy o istnieniu zjawisk dyfuzyi i wiążąc go z prawami ciśnienia osmotycznego poznanemi w rozdziale §. ..

Wzory dla cząstek niekulistych

W razie jeśli chodzi o ruch postępowy kuli, współczynnik β, ~~który Einstein nazywa „ruchliwością"~~, równa się na mocy prawa Stokesa $\beta = \frac{1}{6\pi\mu a}$ i powracamy tak do wzoru ( )

Podobnie gdy chodzi o ruch obrotowy $\beta = \frac{1}{8\pi\mu a^3}$, więc średni kąt obrotu

$$\overline{\Delta\varphi^2} = \frac{H\theta}{N}\frac{t}{4\pi\mu a^3}$$

Analogicznie można łatwo podać wzory dla ciał o postaci elipsoidalnej, na mocy znanych wzorów dla oporu elipsoidy w środku cieczy. Tak np. w granicznym wypadku, jeśli chodzi o ruch krążka płaskiego, grubości tego przestaje bez wpływu, ~~[illegible]~~ rozróżnić trzeba opór w kierunku osi krążka (prostopadle płaszczyzny)

$$\frac{1}{\beta_1} = 16\mu a$$

od oporu dla ruchów równoległych do płaszczyzny krążka: $\frac{1}{\beta_2} = \frac{32}{3}\mu a$

przeciętny zaś opór dla wszystkich możliwych orientacyj, który wstawić trzeba we wzór ( ), będzie

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{3}\left[\frac{1}{\beta_1} + \frac{2}{\beta_2}\right] = \frac{112}{9}\mu a$$

Inną metodę dowodzenia wzoru $\left(\frac{\ldots}{3\pi\mu}\right)$ ~~[illegible]~~ Pani de Haas-Lorentz w jej dysertacyi doktorskiej; ~~[illegible]~~ jest ona więcej skomplikowana pod względem rachunkowym, ale tem ciekawa że umożliwia obliczenie średniej wielkości impulsu doznanego przez cząstkę ruchomą przy uderzeniu ze strony każdej drobiny cieczy otaczającej.

Krytyczna analiza obliczeń teoretycznych

Porównując krytycznie różne sposoby wyprowadzenia wzoru dla ruchów Browna musimy jednak zaznaczyć pewną słabą stronę ostatnio podanej (Langevina), którą naszym zdaniem jest pominięcie członu $\sum \alpha \int F\,dt$. Można się łatwo zgodzić na to że (będzie wielkość członów stosunkowo mała), ale trzebaby dowieść, że jest ona zupełnie znikomą — ten dowód tym więcej, że w analogicznym obliczaniu równania stanu gazów wielkości tej odpowiada t. zw. wirial Clausiusa, $\sum\int(X x + \ldots)\,dt$, którego także wcale pominąć nie wolno.

Oprócz tego podnieść musimy jedną trudność wspólną wszystkim dotychczasowym wywodom na owego wzoru t.j. użycie prawa oporu Stokesa. Wiadomo że owo prawo ważne jest tylko w pewnym obrębie prędkości: dla t. zw. (trwałych) ruchów powolnych, w których opór bezwładności cieczy znikomą odgrywa rolę w porównaniu z jej lepkością. „Kryterium powolności ruchu" wymaga żeby $\frac{ca\rho}{\mu}$ było liczbą małą, ~~[illegible]~~ jest zawsze spełnione gdy chodzi o obserwacye ruchów Browna mikroskopijnych cząstek.

Natomiast trudno dowieść że owe ruchy są dostatecznie trwałemi. Nie znamy ogólnego wzoru określającego opór dla ruchów zmiennych.

W jednym specyalnym wypadku zaś w którym się udało rozwiązać równania hydrodynamiki t.j. gdy chodzi o ruch harmoniczny (prostolinijny) wahadłowy wykonywany przez kulę w środku lepkim [Stokes motion of pendulum pokazuje się że uwzględniając wahania opór jest większy od oporu Stokesa

w stosunku $\left[1+\frac{1}{a}\sqrt{\frac{2\mu\tau}{\rho}}\right]$

gdzie τ oznacza okres wahań. Prawo Stokesa zatem w tym wypadku ważne jest tylko o ile ów człon dodatkowy w nawiasach jest znikomo mały. Chcąc zaś porównać z tym przykładem stosunki panujące przy ruchu Browna wypadałoby podstawić czas τ §

$$\tau = \frac{M}{W} = \frac{2}{9}\frac{a^2\rho}{\mu}$$

zatem ów człon dodatkowy byłby wielkością wynoszącą $\frac{2}{3}$ właściwego wzoru Stokesa.

W pierwszej mojej pracy *) sądziłem istotnie że już samo przyjęcie wzoru Stokesa pociąga za sobą pewną niedokładność i że trzeba się wskutek tego zadowolić przybliżonem określeniem wielkości ruchów Browna. Późniejsze porównanie doświadczalne stwierdziło jednak wzór ( ) z taką dokładnością że można to uważać za empiryczne stwierdzenie ważności prawa Stokesa (przy ruchach Browna). Ten na pozór niezrozumiały dziwny fakt zdaje się wskazywać że porównanie ruchów Browna z ruchem wahadłowym nie jest trafne albo może raczej: że stwierdza ważność metody rozumowania § gdzie prawo Stokesa w nieco odmienny sposób wprowadzone zostało. Wywód ów, który wogóle wydaje mi się z wszystkich tym najdoskonalszym, usunąłby się całkowicie z podejrzenia właściwie podlegającego niejakiej, przekonywującej z góry, gdyby się udało wykazać że kula wykonująca ruch złożony z drgań wahadłowych i z ruchu postępowego jednostajnego tak się porusza jakgdyby przeciętnie dla ruchu postępowego ważne było prawo Stokesa. Przypuszczam że da się to udowodnić na mocy liniowego kształtu równań hydrodyn. dla cieczy lepkich, ale narazie ograniczam się do zaznaczenia tego problemu.

*) Wspomnę zresztą, że ówczesne obliczenia moje, stosowane do ruchu cząstek bardzo drobnych w gazie § (w którym długość drogi swobodnej drobin jest duża w porównaniu z ich rozmiarami) nie podlega zarzutom powyższym, gdyż obchodzi się ono zupełnie bez wprowadzania prawa Stokesa.

Łączy się z tym przedmiotem także jeszcze druga kwestya, która co prawda posiada wybitnie teoretyczne znaczenie i nie może wpłynąć na ważność wzoru ( ) podlegającego tylko się do eksperymentalnej kontroli. Wiadomo bowiem, że ciało zanurzone do cieczy (ujawnia się w tem bezwładność) przy zmianach prędkości ruchu tak się zachowuje jak gdyby masa jego była powiększona, gdyż ciecz otaczająca wobec jej dążenia do zmiany stanu udział bierze w ruchu. Jeżeli chodzi o kulę poruszającą się w cieczy idealnej owo powiększenie masy równa się połowie masy cieczy wypartej przez kulę. Gdy zaś chodzi o kulę wykonującą wahania w cieczy lepkiej, dodawać trzeba jeszcze pewien człon dodatkowy (analogiczny do poprawki dla oporu występującej wówczas we wzorze Stokesa. Jeżeli jednak nawet tę poprawkę pominiemy, w każdym razie masa pozorna cząstek emulsyi (mastyksu, gumigutty itd.) musi być (prawie o połowę) większa od ich masy rzeczywistej.

Natomiast dla dyspersji wydłużonej wzory podane przez Lamba ... nie dążą do żadnej określonej granicy dla krańcowego wypadku (ekscentryczność równa jedności). ~~Tylko~~ Dla pręcików być ~~tylko~~ można otrzymać tylko (w postaci przybliżonej) [illegible] podłużnej i poprzecznej. Por. [illegible] § ...

Wreszcie nasuwa się (niepokojące zresztą) pytanie, czy nie objawi się w zmniejszeniu prędkości C, która określa się na mocy prawa o wyrównaniu energii kinetycznej ( ), co więcej: czy nie wpłynie ono też na dyfuzję „cięższych" drobin, względnie postępowej cząstek, obok powiększonej masy, jeśli masy lub „ciężarów" drobinowych oznaczamy n. p. metodami osmotycznej kryoskopijnemi i pokrewnymi sposobami.

Można jednak wykazać (patrz), że czynniki wspomniane nie może mieć żadnego wpływu ani na dostrzegalny ruchy Browna (które niezależny od masy cząstek por. § ( )) ani na określenia ciężarów drobinowych w roztworach, i na razie nie widać sposobu doświadczalnego, jak rozstrzygnąć czy prędkość C oblicza się wyrazić przy pomocy masy rzeczywistej cząstek czy też pozornej.

Pozostają pewne okoliczności, związane z zasadą ekwipartycji Maxwella, za pewną wątpliwość, ale nie wypada może na tem miejscu wdawać się w zbyt szczegółowe roztrząsanie tej przeważnie na razie znaczenia praktycznego kwestyi.

Kontrola Pomiary Badania postępowych	doświadczalne ruchów Browna cząstek koloidalnych

Zanim prace teoretyczne wskazały właściwą metodę „statystyczną" badania ruchów Browna różni obserwatorowie, dążyli zazwyczaj do oznaczenia „prędkości" tych ruchów lub oznaczenia ich amplitud. Exner, Zsigmondy, Svedberg. Z tych pomiarów można już wyczytać pewne wyniki jakościowe zgodne z teoryą, przemawiające za wzorem ( ), o ile chodzi o wpływ rozmiarów cząstek (Exner, Zsigmondy) temperatury i lepkości (Exner, Svedberg) i o rząd wielkości przesunięć Δ^2. Na tym materyale opierające się twierdzenia w pierwszych pracach nad kinetyczną teoryą ruchów Browna.

Dopiero teorya ta wyjaśniła, że pojęcie prędkości nie daje się wogóle tutaj stosować, natomiast tylko stosunek $\frac{\Delta^2}{\tau}$ posiada wartość określoną, oznaczyć się dającą.

Pierwsze pomiary z tego teoretycznego punktu widzenia wykonał Seddig, stosując metodę zdjęć mikrofotograficznych, w regularnych interwałach co $\frac{1}{10}$ sek. powtarzanych. Celem jego pracy było porównanie przesunięć $\sqrt{\Delta^2}$ dla tej samej zawiesiny (cynober w wodzie) w temperaturach 17° i 90°. Otrzymał stosunek 2·20 podczas gdy wzór ( ) daje 2·05; zgodność dość zadawalająca wobec pewnej niepewności w oznaczaniu temperatur.

Mniej więcej w tym samym czasie V. Henri badając ruchy cząstek emulsyi kauczuku drogą zdjęć kinematograficznych doszedł do stwierdzenia proporcyonalności z pierwiastkiem czasu, natomiast wielkość przesunięć była znacznie (przeszło razy) mniejsza niż wzór teoretyczny wskazuje. Może być że — jak Svedberg sądzi — spowodowane to było zbyt ciasną przestrzenią, małym odstępem między szkłem przedmiotowem i przykrywkowem, który wskutek podwyższenia oporu przeciwko ruchom cząstek. Niekorzystne wrażenie tych ostatnich badań szybko

jednak zostało zatarte przez świetne potwierdzenie teoryi, których dostarczyły systematyczne ściśle pomiary wykonane przez Perrina i jego współpracowników. Metoda polegała na obserwacyi ruchu cząstek zawiesin gumigutu i mastyksu i zaznaczaniu jej pozycyi w jednakowych odstępach czasu (intervalach) w przyrządzie rysunkowym.

Kontrolowano wszystkie czynniki zmienne występujące we wzorze τ, η, a, T; proporcyonalność z $\sqrt{\tau}$ uwydatnia się w pewnej seryi pomiarów wykonanych przez Chaudesaiguesa (następującej tabliczki) jako funkcya intervalu τ (dla pewnej emulsyi), których wyniki zawarte są w następującej tabliczce, z którymi zestawione są obliczone wartości na podstawie założenia proporcyonalności z $\sqrt{\tau}$

τ	ξ obs.	obl.
30	6.7	
60	9.3	9.46
90	11.8	11.6
120	13.95	13.4

Jak dalece zaś zależność od wymiarów cząstek oraz od współczynnika lepkości stwierdzoną została, to najlepiej uwidocznia tabliczka następująca w której Perrin zestawił ostateczne wyniki, obliczając liczbę N z obserwowanych ξ, na podstawie wzoru ( )

	Rodzaj emulsyi	μ	a	masa cząstek M	liczba zmierzonych przesunięć	$N \cdot 10^{-22}$
I	gumiguta w wodzie	$1 \cdot 10^{-2}$	0.50 μ	$600 \cdot 10^{-15}$	100	80
II	„	1	0.212	48	900	69.5
III	„ roztw. cukru	4-5	„	„	400	55
IV	mastyks w wodzie	1	0.52	650	1000	72.5
V	„ w roztw. mocznika	1.3	5.50	750,000	100	78
VI	gumiguta w glycerynie	125	0.385	290	100	64
VII	„ w wodzie	1	0.367	246	1500	68.8

Wobec olbrzymich różnic M, μ zgodność wypadkowych liczb N jest bardzo zadowalająca; uwzględnione również koło najprawdopodobniejszej wartości $N = 6 \cdot 10^{23}$ (w inny sposób oznaczonej), którą [illegible] wartość 68.8 którą Perrin uważa za najdokładniejszą. Do kwestyi tej różnicy (istnieje tu pewna różnica między tą liczbą a inną) w dalszym ciągu powrócimy.

Z późniejszych badań nad tym przedmiotem zasługują na uwagę prace Svedberga i Iliyego, wykonane (nad koloidalnemi roztworami złota) przy pomocy ultramikroskopu. Dowodzą one że ruchliwość Browna cząstek o jednakowej pewnej masie jest różna, zależnie od tego jaką drogą dany roztwór został sporządzony; gdy dla roztworów świeżo sporządzonych drogą redukcyi wzór ( ) zgadza się dość dokładnie z pomiarami, jeżeli promień cząstek obliczano z ich masy pod założeniem kształtu kulistego, natomiast u roztworów starszych lub otrzymanych z pomocą zarodników (Keim bildg) wielkie występowały odchylenia (do 47%); Svedberg tłomaczy to bardzo przekonywująco tem że cząstki takie

tworzą skupienia drobniejszych ziarnek złożone, więc współczynnik oporu musi być większy niż prawo Stokesa podaje. Także w tych pomiarach jednak proporcjonalność przesunięć do $\sqrt{t}$ bardzo dokładnie się sprawdziła, jak to okazuje się z następującej przykładowej tabliczki, w której interwały $\tau = 1{\cdot}48$ sek.

$t = n\tau$	1	2	3	4	5	6
ξ	3·1	4·5	5·3	6·4	7·0	7·8
	3·2	4·4	5·4	6·2	6·9	7·6

Poważne źródło niepewności we wszystkich wspomnianych dotychczas pracach tworzy okoliczność, że wielkość promienia oraz przesunięcia określano jako wypadkową pomiarów odnoszących się do całej gromady cząstek. Zastosowanie wzoru ( ) jest zatem tylko wtedy usprawiedliwione, jeśli wszystkie cząstki są zupełnie jednakowe, a pod tym względem nawet staranne mozolne metody frakcjonowania, centryfugowania, zastosowane przez Perrina nie dają pełnej gwarancji.

Dla tego za postęp uważamy metodę, którą wprowadzili Zangger, Böhi, Ettenreich, Nordlund obserwując ruchy Browna oraz prędkości opadania pod wpływem ciężkości u jednej i tej samej cząstki, której wielkość się określa z równania (2) na podstawie prawa Stokesa.

..., które wyniki względem pomiarów uzyskanych nad drobnemi kropelkami prace te Zanggera i Böhi, ...
Doświadczenia te mają jednak jeszcze drugą charakter.
dały w średnim podając liczbę $N = 6{\cdot}1 . 10^{23}$. Ettenreicha doświadczenia zawierają jeszcze jakieś niewyjaśnione powody błędów czynniki. Gdyż kwadraty $\bar{\xi}^2$ w kierunku pionowym okazały się inne (o kilka procent mniejsze) niż w kierunku poziomym. W pomiarach Nordlunda zaś są wyrażone bardzo poważną wadą, gdyż użycia nadzwyczajnie krótkich interwałów zbyt mało odległych (δy), co musiało sprawić bardzo znaczne powiększenie oporu i niemożliwe właściwego znaczenia teoretyczne uwzględnianie przesunięć liczb podanych.

Pożądane byłoby wprowadzenie dalszych udoskonaleń i systematycznych pomiarów za pomocą tej metody.

Dotychczas omawiane badania odnosiły się do obserwacji postępowych ruchów Browna u cząstek kulistych. Wzór ( ) jednak ma, jak już wspomniałem, znaczenie wiele ogólniejsze i daje się również stosować do ruchów cząstek o odmiennym kształcie, a także do ruchów obrotowych.

Dość ciekawe jest porównanie tak różnych zjawisk między sobą.

Ilościowe pomiary nad cząstkami o kształcie prętów zostały wykonane przez Przibrama. (pręciki kształtu prętów mających 0·16 μ grubości i ... długości) Obserwował ruchy niektórych okazów bacillus subtilis (który tworzy ...) i oznaczał ich przesunięcia w przyrządzie rysunkowym w taki sposób, że oddzielnie oznaczyć się dały drobno ... ruchy środka ciężkości przesunięcia w kierunku osi, w kierunku prostopadłym, oraz kąty obrotu. (Z tych danych)

Porównanie z wzorem ogólnym Wale ... oblicza współczynniki oporu (ruchu postępowego) posługując się wzorami Lamba dla wydłużonej elipsoidy obrotowej, oraz oznaczając empirycznie współczynnik oporu dla ruchu obrotowego prętów (o geometrycznie podobnym kształcie ale stopniu większym) w cieczach lepkich (gliceryna, olej rycynowy)

Słusznie jednak Pani Dr. Kras zaraz podniosła zarzut przeciwko tym teoretycznym objaśnieniom Perrina, ~~[illegible]~~ gdyż wzór (   ) odnosi się właściwie tylko do obrotów wału (prowadzącego jedynie stopniem swobody ruchu) koło osi stałej, nie zaś do osi o kierunku zmiennym w przestrzeni. Tylko o ile kąty obrotu są bardzo małe, przybliżenie ów wzór daje się s. ogólnym wypadku stosować, dla tego zgadza się stosunkowo tak dobrze z co pomiarami Perrina.

~~Ale w całej literaturze [illegible] odnalazł tylko obserwacyę Bodaszewskiego~~

Zdaje się że pierwszy Bodaszewski w r. 1   spostrzegł istnienie ruchu Browna u cząstek zawieszonych w gazach (dymy tytoniu, salmiaku) a ~~[illegible]~~ potwierdził te doświadczenia Lehmann w r.

~~[illegible]~~ Obserwacye te jednak uległy zapomnieniu i zwróciłem na nie dopiero uwagę ~~[illegible]~~ jako przyczynę teoryi kinetycznej ruchów Browna gdy

*) Dodać tutaj jeszcze podobne obserwacye wykonane 1902 przez Zsigmondy'ego za pomocą ultramikroskopu!

~~Na~~ równy tych ~~drobnych~~

*) Zdaje mi się że pierwszy na te fakty zwróciłem uwagę i wprowadziłem to rozróżnienie tych dwóch wypadków w teoryi ruchów Br., o czem późniejsi autorowie chętnie przemilczają.

~~[illegible]~~ Pamiętamy że wzór ten stosuje się do cząstek tak małych zarówno, albo odwrotnie rozrzedzonych tak wielkich tak małych że długości drogi swobodnej jest znacznie większa niż wymiary cząstek, podczas gdy w razie stosunkowo małego ~~[illegible]~~ λ otrzymuje się wzór ~~[illegible]~~ co dla cieczy.

Zgodność ze wzorem teoretycznym jest ~~[illegible]~~ zadowalająco dobra, jeśli wszystkie względy ~~[illegible]~~ możliwych błędów oznaczeń.

Jako przykład podajemy zestawienie wyników odnoszących się do rurek obrotowych

stosunek długości do grubości $\frac{a}{b}$	5·85	5·85	7·83	8·58	9·75	10·9	11·5	16·9	16·9
Kąt (na 30 sekund) $\Delta\alpha$ obserw.	45·4	49	28	22·4	18·8	15·1	8·85	8·9	8·3
$\Delta\alpha$ oblicz.	43·4	43·4	28·0	24·7	19·4	16·5	11·4	9·0	9·0

Przy obliczeniu ostatniej kolumny przyjęto $N = 8{\cdot}05 \cdot 10^{23}$, a odstępstwo tej liczby od dzisiaj przyjętej wymaga się znów poprawą tkwiącą zbyt w tym rozważaniu komory ultramikroskopijnej. (Uwzględniając wszystkie poprawki oporu ścianek, otrzymamy przypuszczalnie $N = 5{\cdot}63 \cdot 10^{23}$ ale wystarczy poprawka ta jest dokładna w każdym razie

Pierwsze obserwacje ruchów obrotowych wykonał już kilka lat temu Perrin, obserwując (stosunkowo duże (13μ) ziarna) emulsje mastyksu zawieszone w roztworze mocznika (o jednakowym ciężarze właściwym) i określając obroty ziarna odstęp pewnych przypadkowych jego znamion. ~~[illegible]~~ Z przeciętnego kąta obrotu (14°5 na minutę) obliczył na podstawie ( ) ($N = 6{\cdot}5 \cdot 10^{23}$, w zupełnej zgodności z

Ruchy Browna w gazach

Rozciągnięcie teorii ~~[illegible]~~ doszło w 1906 autor doszedł do wniosku że analogiczne, ale stosunkowo całkiem pozbawione jeszcze szczegółów ruchy (płyn ciecze) muszą występować w środkach gazowych. Istnieje tu jednak różnica z ~~[illegible]~~ ~~jeśli chodzi o cząstki których rozmiary nie~~ w tym względzie że jeśli długość drogi swobodnej drobin gazu nie jest zupełnie mała w porównaniu z rozmiarami cząstek, niemożliwość struktury środka musi się wówczas objawiać i stokesowski wzór dla oporu wymagać będzie pewnej poprawki.

~~[illegible]~~ Gdy ~~[illegible]~~ przejdziemy do krańcowo przeciwnego wypadku — droga swobodna duża w porównaniu z rozmiarami drobin — prawo oporu będzie zupełnie odmienne niż w zwykłych warunkach, gdyż wówczas opór nie będzie zależeć od spółczynnika lepkości i ~~powierzchni cząstek tylko od~~ ~~musi być proporcjonalny do~~ kwadratu powierzchni i do prędkości drobinowej. ~~[illegible]~~

W tym wypadku (nie potrzeba wcale rozważania o tyle się upraszcza iż) stosować hydrodynamicznych obliczeń oporu, tylko można bezpośrednio obliczyć wpływ (uderzeń drobin o cząstkę oprzeć się na tem poruszającą się), ~~przyjmując~~ ~~[illegible]~~ ~~prędkości~~ ~~[illegible]~~ ~~poprawka~~ wówczas rozkład prędkości drobinowych w gazie otaczającym tylko zupełnie małych bardzo modyfikacji skutkiem ruchu owego ciała. ~~[illegible]~~ Każde uderzenie sprowadzi stosunkowo drobne odchylenia kierunku ruchu cząstki [odbywającego się przeciętnie z prędkością C] ~~[illegible]~~ i jeśli się dla uproszczenia przyjmie że odchylenia te są wszystkie jednakowej wielkości, oraz długości dróg prostych jednakowe $= l$, które ~~[illegible]~~ ~~takie jako wynik z przeciętnego wszystkich~~ osiągnięte po n uderzeniach przypadkowych ~~[illegible]~~ dozna otrzymać ~~[illegible]~~ średnią odległość ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ od drobin otaczających. Średni [illegible] na osi X będzie wynosić $\Lambda_x = \frac{2l\sqrt{n}}{\varepsilon\sqrt{3}}$ $= \frac{2}{\varepsilon}$ … Nie podajemy obliczenia ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ wartości ε, oraz wyprowadzenia że liczba uderzeń będzie n … gdyż ~~[illegible]~~ dwa uproszczenia rachunkowe, ~~[illegible]~~ muszą wpływać na spółczynnik rezultatu końcowego

$\Lambda_x = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{H\theta}{N}}\frac{1}{\pi\rho c}$ (w którym c oznacza prędkość drobin gazu).

Wzór ten ~~[illegible]~~ (Cunningham) rozszerzył to opinię dodał że tylko ogólny kształt jego, oraz ~~[illegible]~~ wielkość, ~~[illegible]~~ Wzór też istotnie się zgadza z późniejszymi wynikami.

Wzór Weiss udoskonalony do równoważnej formie

Pomiary dot. wodoru

~~[illegible]~~ Cząstki [illegible] i ruchy obrotowe

~~[illegible]~~
Do kontrolowania tej teorii posłużył ~~[illegible]~~ Ehrenhaft w r. 1907 ~~podjął~~ (planowe badania ilościowe tego zjawiska) obserwując przesunięcia cząstek dymu raz wskutek wzajemnego [illegible] elektrycznego (w interwałach sekundy) i doszedł do wniosku że szereg wielkości obserwowanych odpowiada wzorowi teoretycznemu przez mnie podanemu.

Była to ~~jednak~~ co prawda kontrola ~~[illegible]~~ dość nieścisła gdyż opierała się na niepewnej ocenie wielkości cząstek.

~~Dalsze~~ Obserwacje wykonane przez de Broglie ~~[illegible]~~ które przypadkowo dały (przez [illegible] ilościowe potwierdzenie teorii ~~[illegible]~~ do ciśnienia [illegible] przeciętnych obserwowanych [illegible]) gdyż ruchy Browna [illegible] wszystkich gdy ciśnienie jest mniejsze (spada ~~[illegible]~~ co się tłumaczy — [illegible] z wzrostem drogi swobodnej w [illegible] (w ogóle wszechwładnych) w porównaniu z wymiarami cząstek, i związanym z tem zmniejszeniem oporu.

Dokładniejszych danych dostarczyły jednak dopiero badania, podjęte stąd gdy kwestya ta nabrała wielkiego znaczenia ze względu na słynne doświadczenia Millikana, służące do określenia nabojów elektronowych. Wiadomo że metoda Millikana polega na ~~[illegible]~~ porównaniu prędkości ~~opadania~~ ruchu ~~cząstek~~ elektrycznie naładowanej kropelki oliwy, gdy opada pod samym wpływem ciężkości, z prędkością wznoszenia się, gdy odpowiednie pole elektryczne przewyższa ciężkość. ~~[illegible]~~ Millikan używał kropelek stosunkowo dużych (0·5–5·8.10^{-4} cm) dla których wzór Stokesa był przybliżeniem ważnym i poprawkę zależną od długości drogi średniej obliczył empirycznie, przyjmując jako wskazówkę teoretyczny wzór podany przez E. Cunninghama [P.R.S. 83, p. 357 (1910)]

$$W = \frac{6\pi\mu a}{\left(1 + A\frac{\lambda}{a}\right)}$$

~~[illegible]~~ Liczby dla wielkości szukanej, naboju elektronowego otrzymał liczby całkiem zgodne, tylko było przyjąć współczynnik $A = 0{\cdot}817$, jeśli λ się oblicza z wzoru O.E. Meyera $\lambda = \frac{\mu}{0{\cdot}3502\,\rho c} = 3{\cdot}099\,\frac{\mu}{\rho c}$

Podobne doświadczenia wykonał (nawet już) wcześniej przed Millikanem Ehrenhaft, używając jednak cząstek znacznie mniejszych o promieniach 0·4–2.10^{-5} cm i stosując metodę obserwacyj ultramikroskopijnej; doszedł do wyników sprzecznych z rezultatami Millikana (co do wielkości nabojów elektronowych, sprzeczność z doświadczeniami Fletchera [illegible]) mianowicie do nabojów elektronowych znacznie mniejszych niż nabój obliczony przez Millikana i zależnych od wielkości cząstek. W jego ~~[illegible]~~ doświadczeniach jednak (odstępstwa od prawa Stokesa wskutek mniejszych wymiarów) wielkie odgrywają rolę a równocześnie uwzględnienie wpływu ruchów Browna jako źródła błędów.

dowiodły najzupełniejszej słuszności wzoru ( ).

Uważmy bowiem że cząstka o masie m i naboju e w polu elektrycznym E wznosi się z prędkością

$$Ee - mg = \frac{v'}{W}$$

podczas gdy opada pod samym wpływem ciężkości z prędkością v

$$mg = \frac{v}{W}$$

otrzymujemy $\frac{1}{W} = \frac{Ee}{v + v'}$ więc podstawiając to do wzoru ( ) będziemy mieli

$$\xi = \sqrt{\frac{2RT}{Ne}\,\frac{v+v'}{E}}$$

wzór ten nadaje się tem lepiej do kontroli że nie wymaga znajomości stałej N tylko [illegible] (stałej Faradaya Ne = 96540 Coul. (wielkości dobrze znanej)

~~Związek~~ 2

Pomiary Millikana i Fletchera

Kwestia oporu kuli w tak drobnych [illegible] jest

Istnieją tu jednak pewne kwestie nie zupełnie wyjaśnione. Po pierwsze wzór Cunninghama jest [illegible] pozbawiony głębszych podstaw teoretycznych i posiada tylko wartość formułki interpolacyjnej, która tylko w krańcowych wypadkach (bardzo małego lub bardzo dużego $\frac{\lambda}{a}$) posiada znaczenie realne.

~~Według tego zapatrywań Cunninghama~~

W tym wypadku bowiem redukuje się ona na wzór Stokesa albo też na wzór:

$$W = 6\pi \frac{c a^2 \rho}{A}$$

który już z poprzednich rozważań nam jest znany jako wzór oporu kuli dowolnego przez [illegible] w razie dużego $\frac{\lambda}{a}$.

Pozostaje jednak i w tym krańcowym wypadku jeszcze niepewność co do liczbowego spółczynnika A, gdyż zależeć on musi od sposobu jak drobiny gazu od powierzchni kuli się odbijają, a zatem od stopnia szorstkości jej powierzchni. Gdyby kula była zupełnie gładka i odbicia sprężyste, byłoby $A = 1.58$; szorstkość czyli niesprężystość zderzeń odbicia musi pociągnąć za sobą zmniejszenie wartości A.

Millikan w ostatniej ulepszonej metodą pomiarów przez otrzymał na opór empiryczny wzór

$$W = \frac{6\pi\mu a}{1+\frac{\lambda}{a}\left(0.874 + 0.32\, e^{-1.54\frac{a}{\lambda}}\right)}$$

który oczywiście także nie ma głębszego znaczenia, ale wskazuje że ( ) nie może być wystarczający a dla wielkich wartości daje krańcową wartość $A = 1.193$. Inni autorowie [1] Knudsen i Weber [5] Roux doszli do nieco odmiennych wyników; bardzo być może że tu także indywidualne różnice różnych powierzchni wielką odgrywają rolę. Wszystkie te kwestie posiadają takie same znaczenie jak dla wzoru [illegible] także dla wzoru Browna, gdyż [illegible] tutaj tensam czynnik [illegible] niewiele zmienią.

Na szczęście istnieje jednak sposób uwolnienia się od tych (wszystkich) niepewności [illegible] bezpośrednio tej samej wielkości [illegible] cząstki zmierzy szybkości spadania i wyznaczenia się oraz ruchliwości Browna. Tym sposobem można wyjaśnić [illegible] ~~i badania tym sposobem wykonane~~

Wyniki pomiarów Fletchera tworzą istotnie tak piękne potwierdzenie wzoru teoretycznego że warto je na tem miejscu przytoczyć.

Doświadczenia Ehrenhafta

Początkowo Ehrenhaft utrzymywał że istnieją wszelkie możliwe wartości ładunków, nie tylko wielokrotności pewnych wartości minimalnych, obecnie zgadza się na istnienie wielokrotności, ale ładunki minimalne przyjmuje znacznie mniejsze (dochodzące do $1{\cdot}4 . 10^{-11}$!) niż Millikan i inni autorowie ($4{\cdot}8 . 10^{-10}$).

Sprawa ta pozornie nie ma bezpośredniego związku z naszym tematem, ale łączy się z nią ściśle sprawa ruchów Browna, które są superponowane ponad jednostajny ruch opadający lub wznoszący się cząstek i które jak również odstępstwa od prawa Stokesa – w jego doświadczeniach z powodu małych rozmiarów cząstek bez porównania większy wpływ wywierają niż w pomiarach Millikana.

Pod tym względem znamienne jest twierdzenie Millikana że wzory ( ) które tak dobrze sprawdzone zostały przez Fletchera, zupełnie tracą ważność dla mniejszych cząstek niedokładności notowania ruchów Br. dla cząstek mniejszych niż 2.10^{-5} cm (w stosunku do wzoru teoretycznego wzrasta ze zmniejszeniem promienia ale) mniej wybitnie. Rzecz cała wymaga jeszcze bliższego wyjaśnienia. (Według dotychczasowych naszych wiadomości zdaje się jednak że tak dalece wyniki badań Ehrenhafta dadzą się w znacznej części a może całkowicie wytłumaczyć) następującemi okolicznościami:

1). Odchyleniami postaci cząstek od kuli. Wskazują na to zwłaszcza pomiary Ettwein'a, który wykazał że anomalne wartości ruchliwości w polu elektrycznem znajdują się właśnie u tych samych cząstek które wykazują anomalie ruchu Browna. Anomalie tego rodzaju zostały skonstatowane w innych doświadczeniach przez Svedberga ( ), a wspomnę też tłumaczą osobliwe wyniki pracy Ettenreicha ( )

2). Niedocenianiem wpływu ruchów Browna.

Ta ostatnia okoliczność przedstawia przede interes zasadniczy ze względu na zagadnienie które nas tutaj zajmuje. Już w pierwszej mojej pracy na to zwróciłem uwagę, że ruchów rzeczywistych wykonanych przez cząstkę drobną wcale spostrzec nie możemy, gdyż odbywają się ze zbyt wielką prędkością i w sposób niezmiernie nieustannie zmienny. Tyczy się to nawet więcej największego wyprzedzenia ... Oceniamy chwilowe położenie cząstki na podstawie obrazu wzrokowego który się składa z wrażeń odbieranych w przeciągu czasu skończonego (około $\frac{1}{20}$ sek.) zdolnego przez przylegającą właściwość oka. To co zatem uważamy za obraz cząstki, jest właściwie wynikiem zatrzymania ruchu Br. przez ów interwał czasu. Rozumie się że zatem wszelkie pomiary ruchów Browna dają wyniki za małe, gdyż oko

Liczba ziarn jednorodnej emulsji musi zatem zmniejszać się według szeregu geometrycznego, jeżeli wysokość wzrasta według szeregu arytmetycznego. A (współczynnik k ~~[illegible]~~ wykładniczy) daje prosty sposób obliczenia stałej Loschmidta N jeżeli ~~[illegible]~~ rozmiary ziarn i ~~[illegible]~~ gęstość względną ich już znamy

ludzkie nie potrafi podążyć za drobnemi szybko zmieniającemi zygzakami, a stąd też musi tem więcej być znaczna, czem krótszy jest czas obserwacyi i czem szybszy jest ruch cząstek, zatem czem mniejsze ich rozmiary. Zupełnie naturalnem zatem się nam wydaje, że właśnie dla cząstek leżących na granicy wyraźnej dostrzegalności oraz cząstek ultramikroskopijnych takie zauważono odstępstwa od wzoru teoretycznego ( ). Sprawa to nadzwyczaj ciekawa, która nadal dotychczas czeka jeszcze bliższego zbadania ilościowego, gdyż posiada ono zasadnicze znaczenie z punktu widzenia teoryi ruchów Browna.

IV

(Rozkład cząstek emulsyi w polu ciężkości.)

Z teoryą ruchów Browna łączy się jeszcze cały szereg kwestyi, które w uogólnionej postaci przedstawią [illegible] z punktu widzenia teoretycznego.

Tak np.

Teorya

Teorya ruchów Browna polegała na (tolerowanem, poparłem przez Wielkiego Naturalistę [illegible]) przypuszczeniu, że cząstka zawieszona w ośrodku płynnym musi się pod pewnym względem zachowywać jak drobina gazowa to znaczy że musi posiadać taką samą energię kinetyczną ruchu postępowego. Porównanie to nasuwa dalszą konsekwencyę, którą prawie równocześnie wypowiedział Einstein i autor niniejszej pracy, a którą (Perrin wziął jako podstawę do najlepszych swoich badań) [illegible]: emulsya z takich cząstek złożona musi się pod wpływem ciężkości przyjąć rozkład analogiczny do rozkładu gęstości w atmosferze ziemskiej. Różnica będzie tylko ilościowa, zależnie od ciężaru cząstek oraz od gęstości ośrodka otaczającego, który w wypadku emulsyi działa tak jakgdyby (nadzwyczajnie ciężkiemu ziemię zmniejszał).

Najlepiej oceniamy te stosunki z tzw. wysokości warstwy, w obrębie której gęstość maleje do połowy.

Wzór (normalnego wzoru) aerostatyki prawa barometrycznego:

$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{\mu g}{R\theta}}$$

wielkość ta: $h = \frac{R\theta}{g} \log 2 = \frac{H\theta}{wg} \log 2$, zatem dla wodoru $h =$ [illegible] a dla powietrza $h =$ [illegible]

a w ogóle jest odwrotnie proporcyonalna do t. zw. ciężaru drobinowego (tak zwanego chemicznego) gazu, czyli do stosunku masy drobin w porównaniu z atomem wodoru.

Kulista (substancyi) o promieniu a (złożona z) o gęstości ρ a zawieszona w cieczy o gęstości ρ_0 posiada pozorny ciężar $\frac{4\pi}{3} a^3 (\rho - \rho') g$ a mnożąc tę wielkość przez liczbę Loschmidta N otrzymujemy (chemiczny) ciężar drobinowy.

Dla emulsyi zatem będzie ważnem prawo analogiczne: dla liczby cząstek: $n = n_0 e^{-\frac{y}{h}\log 2}$

$$h = \frac{H\theta}{N} \frac{3}{4\pi a^3 (\rho - \rho') g} \log 2$$

Ten sam wynik (otrzymać można) otrzymać z [illegible] dowodem kinetycznej zważywszy, że cząstki (zawarte w 1 cm³ emulsyi) podlegają (pozornej) siły ciężkości,

$\frac{4\pi}{3} n a^3 (\rho - \rho') g$

a z drugiej strony (także) różnicy ciśnienia osmotycznego. $\frac{\partial p}{\partial y}$ (skutek nierównomierności rozkładu)

Ponieważ ($p = \frac{n}{N} H\theta$) otrzymujemy zasadnicze prawo

$$\frac{4\pi}{3} n a^3 (\rho - \rho') g = \frac{H\theta}{N} \frac{\partial n}{\partial y}$$

którego całkę otrzymaliśmy jest $n = n_0 e^{-}$

[illegible] N [illegible]

Pomiary Perrina i jego współpracowników

Teorya ta została skontrolowana przez Perrina zapomocą metody doświadczalnej w zasadzie zdumiewająco prostej. Polega ona na użyciu mikroskopu o znacznem powiększeniu i małej głębokości pola widzenia, tak że tylko cząstki zawarte w pewnej bardzo cienkiej warstwie wyraźnie się okazują. Nastawiając tę płaszczyznę wyraźnego widzenia do różnych wysokości y ponad szkiełkiem podstawowem, tworzącem dno naczynia napełnionego emulsyą, i licząc cząstki zawarte w polu widzenia, otrzymujemy wprost dane doświadczalne do których wzór ( ) się powinien stosować.

Właściwie można operacyę liczenia albo zastosowanie metody fotograficznej albo też zacieśniając pole widzenia tak że tylko kilka cząstek równocześnie się okazuje i dodając liczby otrzymane w szeregu doświadczeń dla tej samej wysokości y.

Tak np. Perrin w pewnej emulsyi gummigutty bardzo jednorodnej, o promieniach ziarn $a = 0{\cdot}212\,\mu$, otrzymał w wysokościach y ponad dnem naczynia następujące liczby, zestawione z liczbami obliczonymi według wzoru barometrycznego

5 μ	100	100
35	47	48
65	22·6	23
95	12	11·1

Są to liczby nie bezpośrednio odczytane — bo te oczywiście z powodów omawianych w rozdziale — wykazują różne zboczenia przypadkowe — lecz średnie wartości wynikające z policzenia 13000 ziarn. Widzimy że zgodność z prawem ekspotencyalnem rozkładu jest niemal zupełna i rozumiemy że na tej podstawie Perrin mógł metodą kinetyczną określenia liczby N, owej Loschmidta z którą liczba i wszystkie drobiny są związane. Następująca tabliczka daje nam pogląd na wielostronność warunków doświadczalnych tych pomiarów i osiągniętą w nich zgodność:

rodzaj cząstek	środek	lepkość	objętość cząstek · 10^{15}	$\rho - \rho'$	$N \cdot 10^{-23}$	obserwator
gummigutta	woda $t = 20–24°$	0·01	100	0·30	65	Perrin
"			115	0·21	75	
"			370	0·21	72	
"			40	0·207	70·5	—
			206	0·1967	68·2	—
mastyks			610	0·063	70	Dąbrowski
gummigutta	gliceryna	1·25	292	−0·0314	72	N. Bjerrum
"	woda przechłodz. $t = -9°$	0·02	225	0·196	74·7	[illegible]
"	woda $t = 58°$	0·005	225	0·21	72	

Wyniki te tworzą jeden z najpiękniejszych dowodów doświadczalnych w obrębie teoryi kinetycznej. Oparte na tak wybitnem namacalnem pokrewieństwie drobin gazów i cząstek emulsyi ... najdokładniejszą do najlepszą dotychczas znaną metodę podstawy kinetycznej określenia owej liczby N, przewyższającą daleko nie tylko dawne sposoby obliczenia Loschmidta i.t.d. Dotychczas tylko metoda elektryczna, ale wszystkie inne nowe metody kinetyczne.

Millikana oznaczając naboje elektronowe a w następstwie za pomocą stałej Faradaya także liczbę N z nią może współzawodniczyć albo według niektórych nawet ją przewyższa.

(skutecznie) ~~Jedną z takich wyników tego rodzaju~~ Perrin jako ~~pozytywny~~ średni właściwy wynik swych pomiarów nad rozkładem pod wpływem ciężkości uważa liczbę $N = 6{\cdot}83 \cdot 10^{23}$, podczas gdy najnowsze badania Millikana obliczyły się $N = 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$ a z pomiarów ruchów Browna otrzymał średnią $N = 6{\cdot}88 \cdot 10^{23}$). Zgodność (przybliżona) liczb tak zupełnie odmiennymi metodami otrzymanych zdziwiła z początku niepomiernie ~~[illegible]~~ [illegible] który zadziwił się niezwykłą grubo przybliżonym określeniem ~~[illegible]~~ potęgi dziesiętnych zawartych w liczbie N i uważa łożyły przez niego za najbardziej dowód teorii kinetycznej. Dzisiaj ~~[illegible]~~ takich dowodów już nie potrzebujemy i raczej pytamy się z kąd pochodzi pozostająca jeszcze różnica.

~~Pod tym względem~~ Z tego punktu widzenia zwrócimy jeszcze uwagę na pewne trudności doświadczalne tkwiące w tych metodach.

Na samprzód po pierwsze jest się dosyć ograniczonym w wyborze substancyj nadających się do takich doświadczeń, gdyż zazwyczaj cząstki emulsyi przy dotknięciu ścian się do nich przylepiają, ~~a [illegible] wszystkie cząstki [illegible]~~ wskutek czego „atmosfera" zostaje adsorbowana przez dno naczynia. Dotychczas tylko gummigutta i mastyks ~~[illegible]~~ ~~rozczynach~~ okazały się praktycznemi, gdyż w wodzie i pewnych ~~innych~~ rozczynach [illegible] nie wykazują owej wady.

Główną trudność jednak tworzy sporządzenie emulsyi zupełnie jednorodnej i dokładne oznaczenie rozmiarów ziarn. Perrin ~~[illegible]~~; wielkie pod tym względem czynił starania i wytworzył przy emulsyi drogą kilkumiesięcznej pracy frakcyonowanego centryfugowania, ale mimo wszystko nie znamy stopnia ich jednorodności gdyż brak obserwacyj pomiarów wielkości indywidualnych pojedyńczych cząstek.

Plan nowej metody

Sądzę że pod tym względem możnaby metodę pola ciężkości bardzo ulepszyć obserwując nie rozkład całego zbiorowiska ziarn emulsyi tylko obserwując ruchy jednej ~~[illegible]~~ jedynej cząstki i wykreślając statystykę jej pobytu w różnych wysokościach ponad dnem naczynia. Wszak rozumiemy że [illegible] jest wynikiem przeciwdziałających sobie skupienia się cząstek na dnie i ruchy Browna; Każda cząstka zgodnie przebywa kiedyś w różnych poziomach i tak [illegible] gromada cząstek ~~[illegible] się rozkłada tak samo też każda cząstka~~ przebywa. Każda cząstka (pod ich wpływem) opadając stosunkowo najczęściej przebywać będzie blisko dna naczynia ale czasem się wzniesie też będzie samodzielnie w wyższe wysokości i prawdopodobieństwo pobytu w pewnej wysokości określone będzie tym samym wzorem ( ).*

Zastępując zatem obserwację całej gromady przez systematyczną obserwację jednej cząstki (i tak samo obliczając jej promień z prawa Stokesa odnoszącego do jej ruchu indywidualnego, a nie do ruchu całej emulsyi, jak to czynił Perrin) uwalniamy się zupełnie od wszystkich przypadkowych niejednorodności emulsyi i dokonujemy postępu zbliżonego jakiegoś dokonał Millikan obserwując ruch pojedyńczych do swojej metody (kropelek opadających w zamiast ~~[illegible]~~ zachowania całego obłoku mgły, jak to czynił JJ Thomson. (w następstwie pomiarów naboju elektronowego)

*) Porównaj też § następny

Dyskusja wyników co do liczby N

Łączy się z tem także inna korzyść; że wówczas jesteśmy pewni, że pewien warunek zasadniczy całego rachunku jest spełniony tj. że emulsya jest dostatecznie rozcieńczona. Nie wiadomo jaka była gęstość emulsyi Perrina, ale przypominamy że wszelkie odstępstwa od prawa Van't Hoffa w emulsyach zgęszczonych a nawet pomiary Svedberga omawiane w § bezpośrednio istnienie takich odstępstw stwierdziły. Oczywiście odstępstwa owe także w prawie rozkładu cząstek ( ) powinny się uwydatnić i jeśli zgodnie z owemi wynikami Svedberga ciśnienie osmotyczne wzrasto szybciej niż koncentracya, rozkład cząstek powinien okazać mniejsze różnice liczby cząstek w różnych poziomach niż odpowiada szeregowi geometrycznemu (§).

Badania nad emulsyami zgęszczonemi

Westgren wykonał stosowne ku temu pomiary w celu skontrolowania wyników otrzymanych przez Svedberga — jednak z wynikiem ujemnym. Odchylenia od prawa ( ) były bezpośrednio mniejsze niż według wyników Svedberga (można było przypuszczać). Istnieje tu zatem sprzeczność między wynikami otrzymanymi przez tych dwóch badaczy. Niepodobna trudno dalszej rozstrzygnąć czy polega ona od błędów systematycznych w sposobie liczenia użytym przez Svedberga, czy też co się wydaje prawdopodobniejszem na pewnej wadzie badania Westgrena tj. że nie używał on emulsyi ściśle jednorodnych. Zrozumiałem jest że w emulsyi niejednorodnej, zawierającej cząstki o różnych wielkościach, większe gromadzą się w warstwach głębszych i może to wytworzyć zmniejszenie ubytku liczby cząstek N znacznie większe niż w emulsyi jednorodnej, — zatem efekt przeciwny poprzednio omawianemu.

Że w pomiarach Westgrena tkwić musi jakaś wada, na to wskazuje zdanie ten fakt że zależnie od wielkości cząstek emulsyi otrzymał on różne wartości dla liczby N, W każdym razie trzeba odrzucić konkluzyę, którą on autor stąd wyciąga: że prawo o równomiernym rozdziale energii kinetycznej nie jest zupełnie ściśle, oraz sposób jak Svedberg usiłuje pogodzić swoje wyniki z twierdzeniami Westgrena. Nie podlega to żadnej wątpliwości że pewien istnienie jakichkolwiek potem wydłuży siły międzycząsteczkowej zarówno w metodzie pola grawitacyjnego jak i w metodzie nierównomierności rozkładu musiałyby się uwydatnić, a zdaje się że takie właśnie pozorne siły podobne hydrodynamicznego, wywołane wpływem ośrodka, na których istnienie kładzie zwróciłem uwagę, w jednakowy sposób musiałyby wpływać — albo nie wpływać — na oba zjawiska. II

Odnośnie do zgęszczonych emulsyi pozostaje zatem jeszcze problem do rozstrzygnięcia, ale nie wpływa to na ścisłość prawidłowości zjawisk występujących w emulsyach rozcieńczonych; najdokładniej i naj- Wielkość jednak obserwowanych cząstek pozwala jednak

Ogólny wzór dla fluktuacyj współrzędnych

Ogólna teorya fluktuacyj koło stanu równowagi

odchylenia z

Wyłożone dotychczas teoretyczne rozważania opierały się głównie na znanych od dawna poglądach teoryi kinetycznej gazów i na analogii (oczywistej) między cząsteczkami a drobinami gazowemi, a prócz tego doświadczalnymi w każdym kroku wnioski otrzymane przy tych badaniach doświadczalne, służące za namacalne ich sprawdzenie otrzymanych.

~~Można było nie poddawać do pewnego stopnia~~

Można było zamiast tego stworzyć obraz więcej jednolity z punktu widzenia teoretycznego matematycznego, obierając jako podstawę pewne ogólne twierdzenia mechaniki statystycznej ~~[do których obecnie przechodzimy]~~ i wyprowadzając z nich prawa poprzednio omawiane jako rzeczywiste wypadki specyalne.

Woleliśmy jednak postępować drogą ostrożniejszą i odpowiadającą lepiej charakterowi indukcyjnemu badań fizycznych zbliżającą się więcej nie oddalającą się zbytnio od doświadczenia faktów.

~~tem więcej że ... matematycznych ... abstrakcyjnych twierdzeń; przypisać tylko ... mechaniki statystycznej ...~~

~~gdy ... zwrócenia hipotetyczności przez twierdzeń~~ gdyż oparcie daleko węższych konkretnych na więcej ogólnym fundamencie abstrakcyjnych mechaniki statystycznej wzbudziłoby może całkiem niesłuszne wrażenie hipotetyczności owych wyników.

Obecnie jednak, przechodząc do ~~ogólniejszego~~ teoryi zjawisk fluktuacyj w ogólniejszej formie, zmuszeni jesteśmy powołać się na pewne twierdzenia z zakresu owej nauki, nie wchodząc zresztą bliżej w ich krytyczne uzasadnienia. Chodzi tu głównie o słynne $e^{-h\chi}$ twierdzenie Boltzmanna, które w nieco odmiennej formułowane ~~...~~ tworzy ważny składnik mechaniki statystycznej Gibbsa, i które zastosowane przez Einsteina do badania fluktuacyj układu zostało. Można je wyrazić w następującej formie:

Stan ~~fizyczny~~ ... przechodzi zresztą ~~Jeżeli system mechaniczny~~ (ciało będące w równowadze termodynamicznej ze swem otoczeniem) Tomasz jeśli wyobrażamy je sobie jako system mechaniczny, którego chwilowy stan będzie określony przez podanie (wartości niezależnych zmiennych $q_1 q_2 \ldots q_n$ jako współrzędnych oraz wartości $p_1 p_2 \ldots p_n$ jako momentów), wtedy w myśl twierdzenia Boltzmanna-Gibbsa prawdopodobieństwo, ażeby system ów ~~znajdował się~~ posiadał wartości zmiennych w obrębie $q_1 \ldots q_1 + dq_1 \ldots$ będzie

$$dW = A e^{-\frac{N}{H\theta}E} dq_1 dq_2 \ldots dq_n dp_1 \ldots dp_n$$

gdzie (E zaś oznacza energię całkowitą odpowiadającą wartościom $q_1 q_2 \ldots p_1 \ldots p_n$, a zatem składa się z energii potencyalnej i kinetycznej, z których pierwsza jest wyłącznie funkcyą współrzędnych, a druga funkcyą momentów i współrzędnych.

C jest ~~...~~ odpowiednią stałą.)

$$E = U(q_1 q_2 \ldots q_n) + L(p_1 \ldots p_n, q_1 \ldots q_n)$$

Otóż jeżeli obserwujemy jakiś parametr (ε) geometryczny owego układu ~~...~~ (długość, kąt, objętość, i.t.d.) i odchylenie jego od normalnej najprawdopodobniejszej wartości nazwiemy ε ~~(wyrażając się jako funkcya współrzędnych $q_1 \ldots q_n$)~~

~~wartość współrzędnych tak dobrać aby jeśli to zmiennych niezależnych $q_1 \ldots$~~

Prawdopodobieństwo, ażeby chwilowo parametr ε (posiadał wartość) leżącą między granicami $\varepsilon \ldots \varepsilon + d\varepsilon$, bez względu na wartości innych zmiennych, otrzymamy całkując dW (według wszystkich zmiennych (w całym obrębie możliwych wartości zgodnych z owym obrębem wartości ε) ~~...~~. ~~Ale ... wynik ... jest funkcyą (ε) o której nic bliższego powiedzieć by nie można. Jeżeli jednak energia potencyalna ... będący wyłącznie funkcyą ε: $U = \chi(\varepsilon) + f(q_2 q_3 \ldots)$~~ co oznaczymy przez $P d\varepsilon = \int_{d\varepsilon} dW$

Dyskusya szczególnych wypadków

Wyrażenie stąd wynikające przyjmuje postać w tym wypadku jeśli potrafimy znaleźć taką siłę $F_{(\varepsilon)}$ 138

~~z danym układem wiadomym~~ której dodatkowe wprowadzenie w dany układ przetworzy by go w układ „astatyczny". Astatycznym nazwiemy mianowicie taki układ który nie posiada pozycji stałej równowagi gdzie ~~dla którego~~ wszystkie wartości ε są równie prawdopodobne. $\overset{*}{P}_{(\varepsilon)} d\varepsilon = C d\varepsilon$

*) Wystarczy też „quasi astatyczność", polegająca na tem że wszystkie odchylenia ε są (w przybliżeniu) równie prawdopodobne, czyli że różnica $\frac{P(0)-P(\varepsilon)}{P(0)}$ jest mała, w obrębie takich wartości ε, ~~..........~~ i którym odpowiada $\frac{N}{H\theta}\int_0^\varepsilon F_{(\varepsilon)} d\varepsilon$ duże osięga wartości.

Wówczas bowiem mamy przez zastosowanie poprzedniego twierdzenia

$$\overset{*}{P}_{(\varepsilon)} d\varepsilon = C d\varepsilon = \int_{d\varepsilon} A e^{-\frac{N}{H\theta}\left[E + \int F_{(\varepsilon)} d\varepsilon\right]} dq_1 \ldots dq_n \, dp_1 \ldots dp_n$$

$$= P_{(\varepsilon)} d\varepsilon \; e^{-\frac{N}{H\theta}\int_0^\varepsilon F d\varepsilon}$$

Wyrażenie [ujmując wartość całkowitą] ~~..........~~ $-\int_0^\varepsilon F(d\varepsilon)$ oznacza pracę którą wykonać trzeba aby dany układ z pozycji normalnej przesunąć w pozycję ε

$$-\int_0^\varepsilon F d\varepsilon = \chi(\varepsilon)$$

zatem otrzymujemy ostatecznie $$P_{(\varepsilon)} d\varepsilon = C e^{-\frac{N}{H\theta}\chi(\varepsilon)} d\varepsilon$$

Dla prawdopodobieństwa pewnego odchylenia ε miarodajną jest zatem wyłącznie praca potrzebna do przesunięcia w ową pozycję, a ponieważ $\frac{N}{H\theta}$ jest liczbą bardzo dużą, w temperaturze 0°C rzędu $0{\cdot}25\cdot10^{14}$, więc ogólnie ~~..........~~ ono maleje nadzwyczajnie szybko z wzrostem tej pracy. (Rozumiemy że tylko w pewnych wypadkach odchylenia którym odpowiada praca większa niż 10^{-13} ergów będą już stosunkowo rzadkie, zatem) warunek istnienia tych fluktuacyj wogóle dokładnie się daje.

Szczególne wypadki wyżej wzmiankowane już w omówionych poprzednio przykładach: ~~fluktuacyj gęstości gazu idealnego, gazu w bliskości punktu krytycznego, rozkładu cząstek pod wpływem ciężkości.~~

~~Wszędzie w najczęstszym wypadku~~ Jeśli układ posiada pewną równowagi stałej w pozycji normalnej zazwyczaj pochodzi to stąd że w rozwinięciu funkcji $\chi(\varepsilon)$ w szereg potęgowy znika wyrażenie zawierające pierwszą potęgę ε a jako miarodajne pozostaje wyrażenie kwadratowe.

$\chi(\varepsilon) = a\varepsilon^2$

Wtedy prawo rozkładu odchyleń przypadkowych parametru ε staje się identycznem z prawem błędów Gaussa.

Szczególny przypadek tego rodzaju poznaliśmy już poprzednio w fluktuacyach gęstości gazu lub koncentracyi roztworu, koło wartości przeciętnej.

Przykład stałej równowagi wyższego rzędu $\chi(\varepsilon) = a\varepsilon^4$ przedstawia omawiana również opalescencya gazu (lub roztworu) w stanie krytycznym. Natomiast wzniesienie się atmosfery cząstek emulsyi ponad dnem naczynia, w polu grawitacyjnem, odpowiada liniowej funkcji $\chi(\varepsilon) = a\varepsilon$ i tutaj (zachowanie trwałej) równowagi możliwe jest tylko z powodu dodatkowego warunku: nieprzekraczalności dna naczynia.

tworzą to co Gibbs nazywa zbiorowiskiem kanonicznym,

Do rzędu fluktuacyj tego typu równowagi, wyznaczyć się dających na mocy prawa błędów Gaussa, należy także pewne zjawisko, które istotnie przepowiedziałem w r. 1908, a które niedawno przez Mandelstama bliżej zostało zbadane pod względem teoretycznym i doświadczalnym, tj. chropowatość powierzchni cieczy. ([illegible]) Powstanie zmarszczek jest połączone z powiększeniem powierzchni, a wskutek tego z wykonaniem pracy względem napięcia powierzchniowego, a wielkość tejże jest (w przybliżeniu) proporcjonalna do kwadratu amplitud owych fal (przy danej długości fali) oraz do współczynnika napięcia powierzchniowego.

Średnie amplitudy owych zmarszczek będą zatem w myśl wzoru (   ) tem większe, czem mniejsze napięcie powierzchniowe, muszą zatem osięgać wartość maksymalną w punkcie krytycznym, w którym jak wiadomo napięcie owo znika zupełnie. Istotnie tego rodzaju nierówności zaś musi się objawić doświadczalnie przez pewne nieregularne rozproszenie (światła promieni padających), występujące obok odbicia regularnego; (w pewnych warunkach będzie ono zupełnie niedostrzegalne ale w bliskości) i w stanie krytycznym powierzchnia musi się stać „białą". Doświadczenia jego, wykonane przy użyciu mieszaniny cieczy w bliskości ich „krytycznego punktu rozpuszczalności", stwierdzają istotnie owe przypuszczenia oraz zgadzają się także z pewnemi wnioskami ilościowemi, [illegible]

Innym rodzajem fluktuacyj, należącym do tej samej ogólnej kategoryi, są to wahania igły magnetycznej albo też ciała para- lub diamagnetycznego, [illegible] zawieszonego, które muszą występować w polu magnetycznem, jeśli zawieszenie jest dostatecznie podatne. Praca w tym wypadku jest dana przez funkcję [illegible] ale dla małych wychyleń przybiera kształt funkcyi kwadratowej. Oczywiście wahania te mogą dostrzegalną otrzymać wartość tylko w razie bardzo drobnych ciałek zawieszonych w cieczy lub gazie; te zaś, zależnie od współczynników magnesowania, natężenia pola i rozmiarów cząstek, dają się [illegible] wszystkie możliwe wypadki, począwszy od ustawienia prawie zupełnie równoległego cząstek w kierunku linij sił (porów. albo dla [illegible] diamagnetycznych) aż do rozmieszczenia równomiernego w wszystkich kierunkach przestrzeni. Bezpośrednich obserwacyj ultramikroskopowych jeszcze zdaje się nie wykonywano, ale zbadano po części już pośrednio zjawiska optyczne wywołane [illegible] cząstek zawieszonych w polu magnetycznem, jak np. podwójne załamanie i dichroizm (występujące w koloidalnych roztworach wodorotlenku żelaza (Majorana, Cotton i Mouton) lub w zawiesinach pewnych minerałów sproszkowanych (Meslin, Chaudier). Występuje oczywiście także pokrewieństwo teoretyczne tego rodzaju zjawisk z ogólną teoryą para- i diamagnetyzmu.

Nie wchodzę zresztą już w omawianie niektórych dalszych zjawisk — po części już dotkniętych [podwójne załamanie w [illegible] (Zeeman), zjawiska optyczne w ciekłych kryształach (Lehmann, Mauguin)] po części przedstawić się dających [automatyczne zmiany kształtu długiego cienkiego włókna itd.] — zajmiemy się tylko jednym innym przykładem, który także z innego względu się okaże interesującym: automatycznemi (trwałymi) wahaniami zwierciadełka zawieszonego na cienkiem włóknie sprężystem.

Jest to właściwie najprostszy przykład równowagi tu omawianej (badany [illegible]), w którym praca potrzebna do wychylenia jest dokładnie proporcjonalna do kwadratu kąta odchylenia — (podczas gdy w poprzednio wymienionych przykładach prawo to stosowało się tylko w obrębie małych odchyleń).

Wychylenia automatyczne z (średniej) pozycji równowagi będą zatem (i w tym wypadku) rozdzielone tak jak błędy przypadkowe

~~Wobec tego będzie zatem znowu prawo błędów Gaussa~~

$$\overline{W}(\varphi) = a e^{-}$$

a „pozycja" pozycji równowagi określona jest tutaj z tego rozumowania wyprowadził się dający twierdzenie że (średnia) praca wychylenia równa się $\frac{1}{2}\frac{H\theta}{N}$, zatem średnie wychylenie

$$\sqrt{\overline{\varphi^2}} = \sqrt{\frac{H\theta}{N}\frac{1}{\Omega}} \quad (?)$$

gdzie Ω oznacza moment skręcający włókna. (Wychylenie przy promieniu odbitym będzie dwa razy tak duże) Osiąga ono wielkości rzędu 50″ przy użyciu włókna kwarcowego grubości 0·1μ i długości 100 cm, tak że zjawisko to powinno być przystępne dla pomiarów doświadczalnych.

Zupełnie analogiczne zjawiska powinny występować jeśli cząstka jakaś podlega sile sprężystej (dośrodkowej) według pewnej osi, i skierowanej ku pozycji równowagi; jednak trudno będzie spełnić sprężystość dostatecznie słabą, aby owe wychylenia były dostrzegalne.

Fluktuacye innych wielkości fizycznych

W poprzednich rozważaniach ograniczaliśmy się do rozpatrywania przypadkowych fluktuacyj współrzędnych przestrzennych danego systemu (koło pozycji równowagi). Pojęcie fluktuacyj stosuje się jednak równie dobrze do momentów, czyli prędkości, a także daje się również wyjaśnić i przenieść na inne wielkości fizyczne.

Jedyny przypadek tego rodzaju, który dotychczas większą wagę zyskał dla fizyki, są to fluktuacye prędkości molekularnych – określone słynnem prawem rozkładu Maxwella, którego kształt eksponencyalny wynika z ogólnego wzoru ( ). Istnieć muszą również fluktuacye energii całkowitej, oraz fluktuacye (całkowitej) energii kinetycznej danego podsystemu mechanicznego, ale nie mamy możności (ani nadziei żeby można je wykazać bezpośrednio sposobem doświadczalnym) wykazania ich. To samo stosuje się do fluktuacyj elektryczności.

Wszystkie części przewodnika muszą podlegać bezustannym fluktuacyom natężenia elektrycznego i wielkości tychże dają się obliczyć podobnym sposobem jak wahania współrzędnych. (* Por. Einst. [illegible]) I tutaj jednak bardzo trudno będzie wykazać ich istnienie, gdyż bezpośrednie metody elektrometryczne w tym wypadku zawodzą z powodów zasadniczych. Nawet przyrządy oparte [illegible] elektrometry dowolnie czułe, tak żeby [illegible] wychylenia dostrzegalne (odpowiadające owym niewielkim) automatycznym wahaniom przewodnika, ale mimo to nie da się ta metoda w tym celu zastosować, gdyż (innego typu sposobu nie [illegible]) wtedy już automatyczne (mechaniczne) wahania samej wskazówki elektrometru się ujawnią i wtedy [illegible] wykonane przez nią nie zmienią się wcale wskutek obecności wahań elektrycznych*

*) Zauważyłem to w r. [illegible] a niezależnie do tego samego wyniku doszedł D. H. Z. [illegible] gdzie [illegible] już rachunek się obecnie przedstawione.

Zresztą (tego rodzaju) obliczenia (przypadkowych) wahań elektrycznych (analogiczne do ...) muszą budzić (pewne) wątpliwości, gdyż Einstein wykazał że (elektryczne) promieniowanie przez nie (wyprowadzone) zadość czyni prawu Rayleigha, którego wadliwość dokładniej powszechnie jest uznana. Zdaje się że (elektrycznych) zasady ekwipartycyi energii (jest nieprawidłowe i na razie brak nam w tym zakresie) rozumowań podstawy, opisujących [illegible] (przeniesienie z zakresu mechaniki na zjawiska elektryczne na oko) [illegible] teoryę kwantów – ale to jeszcze jest zadanie przyszłości.

Mandelstam rozwinął tę myśl w formie matematycznej, posługując się pewnemi wzorami Rayleigha dla obliczenia efektu optycznego.

Ogólna teorya ~~ruchu~~ zjawisk Browna (zmienność fluktuacyi)

~~W ostatnim ustępie przedstawiliśmy z~~ Sformułowanie problemu

Rozważania ostatniego ustępu przekonały nas że fluktuacye odwracalne [czyli wahania jakiegobądź parametru dostrzegalnego] koło „normalnej" wartości są zjawiskiem zupełnie ogólnem. ~~nie jest tylko~~ ~~bezwzględna~~ Równowaga termodynamiczna, jak to klasyczna termodynamika przyjmuje, która się ustala w systemie ciał długo ze sobą będących w styczności, nie jest równowagą bezwzględną, tylko statystyczną. Jeśli w jakiejbądź chwili stan takiego systemu zbadamy, nie znajdziemy takich wartości zmiennych (potencyału, temperatury, gęstości, objętości, itd.) jakie odpowiadają ściśle warunkom równowagi, tylko wartości nieco odmienne. Obserwując przez dłuższy ciąg czasu skonstatujemy zaś że te odchylenia od stanu normalnego nieprzewidywalnego występują (według pewnych praw statystycznych, określonych wzorami ( ) wprawdzie przypadkowo, ale rozmieszczone są lub analogicznemi prawami.

W związku z tem nasuwa się dalsze pytanie: jak prędko się zmieniają owe odchylenia?[2] ~~, które już w jednym najprostszym wypadku poprzednio się rozpatrzyliśmy, kwestya~~

Rozważaliśmy ją już w najprostszym wypadku tj. gdy nie ma wogóle (stałej) pozycyi równowagi; albo: gdy siły dążące do pozycyi równowagi są znikomo małe

*) Właściwie równowagi I rodz.

~~Z~~ Ponieważ w tym wypadku czasowa zmienność odchyleń (od dowolnego początku współrzędnych licznych) jest tem co nazywamy „ruchem Browna", w zwykłej jego formie.

Podobnie każda wogóle wielkość, podlegająca przypadkowym fluktuacyom, wykazywać musi rodzaj ruchu Browna, tylko że zazwyczaj zjawisko to komplikuje się przez tendencyę ~~dążącą do~~ przeciwdziałającą zbyt wielkim odchyleniom od wartości normalnej, ~~zjawiska te~~ (uogólniony ruch Browna) są wiele zawilsze niż ~~zjawiska~~ rozkłady fluktuacyi; zależą od wszelkiej liczby różnych czynników; nie znamy dotychczas ~~ogólnych~~ wzorów odpowiadających nawet ogólności wzorom ( ). Prawa dotyczące tej czasowej zmienności fluktuacyi; czyli prawa odnoszą się do ogólnych

Wogóle oprócz najprostszego rodzaju ruchów Browna i kilku jego modyfikacyi, jakie wyłożymy, ~~obecność~~ obecność ścian lub wyrzucenia pola grawitacyjnego, tylko jeden jeszcze przypadek został bliżej teoretycznie zbadany: ruch Browna pod działaniem siły sprężystej, ~~systematycznych~~ badań doświadczalnych nad tym przypadkiem wiele jeszcze nie wykonano. Zdaje się że nie przedstawiałyby one trudności nieprzezwyciężonych; (najprostszy sposób urzeczywistnienia ~~tego przypadku~~ polegałby na systematycznej obserwacyi zwierciadełka zawieszonego na włóknie torsyjnem, o czem już wspominaliśmy w § ... .

Ponieważ wszakże funkcya kwadratowa $\chi(\xi) = a\xi^2$ przedstawiająca pracę siły sprężystej [i analogiczne wyrażenie jeśli chodzi o inne wielkości fizyczne) odpowiada zwykłemu przypadkowi równowagi termodynamicznej, zatem ów przykład będzie posiadał znaczenie typowego przedstawiciela statystycznych ruchów Brownowskich, i dla tego najlepiej się nadaje do wyjaśnienia pewnych ogólniejszych praw.

W tych wypadkach oczywiście prawdopodobieństwo osiągnięcia pewnej elongacyi w pewnym czasie zależeć musi nie tylko od wielkości tejże ale również od położenia punktu wyjścia względem położenia normalnego. Odnosząc zatem wszystkie elongacye do normalnej równowagi (odznaczającej się maximum prawdop.) jako początku spółrzędnych, oznaczymy przez

$W(x, x_0)_t\,dx$ prawdopodobieństwo aby cząstka która wyszła z punktu x_0, po upływie czasu t się znalazła między $x \ldots x+dx$.

Nie wchodząc w szczegóły zaznaczymy tylko krótko ogólny tok myśli doprowadzający do rozwiązania naszego problemu. Cząstka która za czas t ma się znaleźć w odstępie x, musi w jakiejś chwili pośredniej ϑ zająć miejsce α leżące gdziekolwiek między $-\infty$ i ∞. Zatem z powodu przypadkowości ruchów Browna musi zachodzić równanie funkcyjne:

$$W(x, x_0)_t = \int_{-\infty}^{+\infty} W(\alpha, x_0)_\vartheta \, W(x, \alpha)_{t-\vartheta} \, d\alpha$$

Funkcya W zaś dla dostatecznie krótkich czasów zlewa się z funkcyą ($\delta \ldots$) znaną nam z teoryi ruchów Browna, z tą różnicą że działanie siły $\Xi(\xi) = -a\xi$ musi spowodować przesunięcie się spółrzędnych x o pewną wielkość proporcyonalną do tejże siły i do czasu.

Jeśli mianowicie współczynnik oporu wynosi W, tak że przeciętna prędkość nabyta pod działaniem siły $a\xi$ będzie $\frac{a\xi}{W}$, wówczas w granicznym wypadku (krótkiego interwału τ) wzór nasz będzie:

$$W(\alpha, x_0)_\vartheta = \frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}} e^{-\frac{\left(x - x_0 + \frac{\alpha}{W} x_0 t\right)^2}{4Dt}} \, dx$$

Przy pomocy wielokrotnego zastosowania operacyi ( ) można tedy utworzyć wyrażenie W dla przeciągu czasu $n\tau$ i ztąd przez przejście do granicy dla nieskończenie wielkiej liczby interwałów otrzymujemy wzór końcowy którego szukaliśmy:

$$W(x, x_0)_t = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D\left(1 - e^{-2\beta t}\right)}} \, e^{-\frac{\beta\left[x - x_0 e^{-\beta t}\right]^2}{2D\left(1 - e^{-2\beta t}\right)}}$$

w którym β oznacza skrócenie dla $\frac{\alpha}{W}$

Zatem sprawdzimy że istotnie w pierwszej chwili (dla krótkich t) system wykonuje naprzód ruchy Browna w zupełnej zgodności z wzorem ( ). Jednak siła wracająca powoduje stopniowe zbliżanie przeciętnego stanu systemu ku pozycyi normalnej, gdyż przeciętne odchylenie

$$\bar{x} = x_0 e^{-\beta t}$$

maleje stopniowo, a mianowicie tak, jak gdyby wogóle ruchów Browna nie było.

Po upływie dostatecznie długiego przeciągu czasu wielkość ta będzie nieskończenie małą gdyż równie wielkie będzie prawdop. odchylenia dodatniego jak i ujemnego. Natomiast średni kwadrat odchyleń, który danym będzie przez

$$\overline{x^2} = \frac{D}{\beta}\left[1 - e^{-2\beta t}\right] + x_0^2 e^{-2\beta t}$$

W przeciwstawieniu do tych ogólnych ruchów Browna możnaby ów rodzaj który rozważamy w § .. nazywać „statycznym ruchem Br."

Ruchy Browna przy współdziałaniu siły ciężkości

~~Zagadnieniem tym jeszcze nikt się zajmowano [illegible]~~

*) Tylko prace autora : ..

~~[illegible]~~ Jeszcze ciekawszy byłoby ~~obserwować tamy~~ wykonać systematycznie przykład powracania odwrotnie do innego przykładu statycznych ruchów Browna: układów wytworzonych przez cząstki (w polu ciężkości przed dnem naczynia zawieszonych emulsji); łączy się to z zadaniem omawianym w § - gdzie jednak chodziło o rozkład odchyleń od dna, podczas gdy obecnie chodzi o rozkład przemieszczeń ... w danym czasie. ~~Przykład ów posłużyć może do objaśnienia~~ Powiązanie z owym przykładem wyjaśnić może też odejście zasady wzrostu entropii, odnoszącej się do zjawisk zachodzących pod działaniem siły ciężkości, które z zasadniczego punktu widzenia większe [illegible]

pozostaje zawsze różnym od zera i z czasem, gdy wpływ pozycji początkowej do zupełnie zaniknie, która się ze znanym już prawem ( ) określającym ogólne prawdopodobieństwo fluktuacji, zważywszy że

$$\lim_{t=\infty} W(x, x_0) t = W(x_0) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D}}\, e^{\ldots} \sqrt{\frac{\alpha}{2}\frac{N}{H\Theta}}\, e^{-\frac{\alpha x^2}{2}\frac{N}{H\Theta}} \qquad \frac{\beta}{D} = \alpha \frac{N}{H\Theta}$$

z którego wynika wartość średniego odchylenia $\xi = \sqrt{\overline{x_0^2}} = \sqrt{\frac{D}{\beta}} = \sqrt{\frac{H\Theta}{N}\frac{1}{\alpha}}$

Znaczenie tego przykładu upatrujemy głównie w tem że wzory wynikające w prosty sposób z empirycznymi stwierdzonych prawideł ruchu Browna, ilustrują pewne ogólne twierdzenia mechaniki statystycznej, które tworzyły przedmiot zaciętego sporu ze zwolennikami klasycznej termodynamiki. Widzimy bowiem że ten sam wzór zasadniczy ( ) tworzy pomost między przypadkowemi nieregularnemi molekularnemi drobinowemi (z jednej strony) a owym regularnym „nieodwracalnym" ruchem, całkowicie określonym przez siłę zewnętrzną i tarcie, który obserwujemy w praktyce „makroskopijnej".

Bardzo łatwo wykazać przy pomocy owych wzorów że

$$\lim_{t=0} \frac{\overline{(x-x_0)^2}}{\left(\overline{x_0 - x}\right)^2} = \infty \qquad \lim_{t=\infty} \frac{\overline{(x_0-x)^2}}{\left(x_0-\overline{x}\right)^2} = 1 + \left(\frac{\xi}{x_0}\right)^2$$

To znaczy właśnie że zawsze dla dostatecznie krótkiego czasu t średnie przesunięcie jest bez porównania większe od przeciętnego przesunięcia z pozycji początkowej. Natomiast dla dostatecznie długiego przeciągu czasu wielkości te są przybliżenie identyczne, o ile stan początkowy posiadał odchylenie x_0 bardzo duże w porównaniu z odchyleniem średniem ξ, czyli jeżeli się wyrazimy stan początkowy był bardzo anormalny. W pierwszej chwili zatem panuje zawsze istnieje tam przypadkowych ruchów Browna, natomiast później układ porusza się po stosunkowo krótkim czasie tak że odstępstwo od przeciętnego ruchu makroskopijnego „nieodwracalnego" ($x = x_0 e^{-\beta t}$) mniej uważnie za znikomo małe, w razie jeżeli przesunięcie w porównaniu całkowitem stan początkowy był bardzo anormalny.

Wyjaśnia to jakby z często podnoszonych zarzutów przeciwko kinetycznemu tłumaczeniu zjawisk nieodwracalnych: pozorną sprzeczność z zasadniczą odwracalnością równań dynamicznych systemów mechanicznych. Wszak makroskopijny systemu, którego stan początkowy był bardzo anormalnym, będzie na ogół wykonywał ruch makroskopijny pozornie nieodwracalny, zupełnie zgodny z wzorem ( ); czyli tarcie się wykonuje kosztem energii potencyjalnej czyli entropia będzie wzrastał. A jednak w każdej chwili system porusza się w sposób Browna ( ), i prawdopodobieństwo dodatniego czy ujemnego przesunięcia (zmniejszenia się lub wzrostu entropii) jest – w przybliżeniu – jednakowo wielkie. Choć system na ogół dąży do pozycji normalnej równowagi i wnet mało się wychyla poza obręb średnich fluktuacji ξ ( ) przecież jeżeli dostatecznie długo wody będziemy śledzić, musimy także zauważyć zdarzenia wyjątkowe, policzone z gdy system automatycznie kosztem ciepła i tarcia własnego podwyższa swoją energię potencyjalną, wykonuje anormalne wychylenie z pozycji równowagi. Wszak prawo ( ) określa prawdopodobieństwo średnie takiego zdarzenia podczas trwania równowagi statystycznej, i dlatego też najdziwniejszy anormalny stan musi czasem się urzeczywistnić.

Co prawda że (bardzo długi okres potrzebny do jednorazowego powrotu, który upłynie zanim system powróci do swego stanu po) do stanu początkowego będzie wzrastała w niezmiernie gwałtowny sposób w miarę jak wzrasta „anormalność" ($\frac{x_0}{\xi}$) owego stanu początkowego. Ocenić można rząd wielkości takich okresów na podstawie następującego rozumowania:

141

~~Jeżeli ( ) podaje prawdop. wychylenia~~ (stanu skrajnego przez wychylenie) (zawartego między x ... x+dx czyli ...) : stosunek

Rozważając drobne wychylenia, które podlegają [illegible], rozważamy zmiany stanu ~~systemu danego~~ (systemu danego) które wynikł z przyczyn [illegible]

*) Oblicza n.p. średnią wartość w pewnym czasie dążącego nie $\frac{1}{\beta}\left(\frac{\xi}{x_0}\right)^2$

~~(całej grupy [illegible])~~. Ale też średnią wartość [illegible] całej grupy podobnych sytuacji

obliczając wzorami naszymi przybliżenie względne z czasem ( ) ~~tak że~~ na czas $\Delta\tau$ podczas którego system (przebywa) ~~przechodząc przez x~~

w obrębie Δx otrzymamy (przez różniczkowanie)

$$\Delta \tau = \frac{\Delta x}{\beta x}$$

Z drugiej strony prawdop. $Z \cdot P$ podanej przez wzór ( ) ~~może również [illegible]~~

~~jest~~ pojęcie jest identyczne z ~~[illegible]~~ względnym czasem trwania tego stanu czyli z (stosunkiem czasu Δt potrzebnego do jednorazowego

przejścia przez obręb Δx do czasu ~~powrotu tego stanu~~ T, (który (średnio) upłynąć musi ~~aż stan powróci~~ do powrotu tego stanu.)

Mamy zatem $\frac{\Delta\tau}{T} = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi\kappa}}\, e^{-\frac{\beta x^2}{2\theta}}\, \Delta x$

i stąd dowód równań wyniku czas powrotu T

$$T = \sqrt{\frac{2\pi\kappa}{\beta}}\ \frac{e^{\frac{\beta x^2}{2\theta}}}{\beta x} = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta}}\ \frac{\xi}{x}\ e^{\frac{x^2}{2\xi^2}}$$

Jak nadzwyczajnie to wyrażenie wzrasta, zależnie od stopnia anomalii stanu początkowego, ilustruje nam

przykład wymieniony w .. (do którego wzór ten stosuje wzorami [illegible] β ...). W wypadku ~~[illegible]~~ (wychylenia średnio odpowiednia) wahadła naszego drobnego ~~[illegible] wychylenia~~

(wynosi) ~~średnie~~ 0'50, i ~~[illegible]~~ (więc dojść to musi [illegible] ...) dochodzi ~~[illegible]~~, - jednak ~~tak~~ rzadko dochodzi do wielkości 5° (niemożliwych, wychodząc znacznie poza)

iż ~~[illegible]~~ (nie zaobserwujemy takiego wypadku wychylenia 5° prawdop.) (całego naszego życia ani razu ~~[illegible]~~).

Nic zatem nie ma dziwnego w tem że

Rozumujemy więc w praktyce że w codziennej praktyce obserwujemy zawsze (z reguły) (tylko (pozornie nieodwracalne) (jednokierunkowe)) wzrastanie entropii

jeśli chodzi o ~~[illegible]~~ stany leżące daleko poza obrębem średnich fluktuacji - to zjawia nam się (stopień naszego)

stanowczo ~~[illegible]~~ (to ilustruje się doświadczalnie) zjawisk (automatycznego pojawienia się) ~~[illegible]~~ (dziwnie, więcej) anomalnych.

Że nieodwracalność tego rodzaju zjawisk jest tylko pozorną, to zjawia się zresztą jeszcze i w

innym ~~[illegible]~~ (fakcie): (iż mianowicie wzór ( ) taki sam jest dla odwrotnego ... czasu (że zatem historię ... dla czasu ...). W ~~[illegible]~~ ...

określa prawdop. że ~~system~~ (w nim ...) ~~który~~ (znajdujący) się ~~[illegible]~~ w x ... (przed) ~~wychyleniem~~ czasem t zajmował pozycję x ... x+dx.

Podkreślamy tylko znaczenie tego ~~[illegible]~~

(Nie wchodzimy w dowód tego (twierdzenia) podajemy ... wyprowadzenie ... tak

Wogóle (zwraca) (zamiast) zadanie przyjmę ~~[illegible]~~ ~~tylko jednego szczególnego przykładu~~ (ogólny wniosek ... przy szczególnym przykładzie) ... (bardzo ogólnej kategorji zjawisk) ... kinetyczno-statystycznych.

~~[illegible]~~ Doniosłość ich ocenimy jeśli sobie (uprzytomnimy) przypomnimy owe zażarte dyskusje między zwolennikami

klasyk (teoryi kinetycznej) atomistycznej a zwolennikami termodynamiki, (które) jakie się toczyły w ostatnich dziesięciu lat

wieku XIX ubiegłego. ~~[illegible]~~ W pewnej (mierze) najdobitniejszym przeciwnikiem stanowiska (owczesnego) ~~[illegible]~~ zostały w polemice

między Boltzmannem i Zermelo, a jednak i (owa dyskusja) walka ta wyszła się na pole (najistotniejszych) nieporozumień ... dla

... ; ...

Czas powrotu, przemoc
nieodwracalności

Ten (ostatni) przedstawiony pierwszy przykład, w którym podstawy doświadczalnie sprawdzonych, się nadaje do ścisłej analizy matematycznej opartej o prawa i na którym kontrolować można słuszność ogólnych zapatrywań przez wielu autorów wypowiedzianych. Widzimy, przekonujemy się że za ogół Boltzmanna generalne koncepcye są słuszne i tylko w niektórych szczegółach wymagają ściślejszego sprecyzowania.*)

*) Tak np. sprecyzowanie ściślejsze pojęcia prawdop. u Boltzm. wyjaśnia się w ścisłem związku przez wprowadzenie pojęcia średniej fluktuacyi, pojęcia odwracalności danego stanu.

Streszczając wynik tych rozważań możemy twierdzić że:

Wszystkie zjawiska molekularno-kinetyczne są w istocie odwracalne, a nieodwracalność, która w termodynamice tak ważną odgrywa rolę, jest tylko pozorna, jest efektem wyobrażenia tem że anomalny a czas obserwacyi w praktyce jest zupełnie niewystarczający aby zauważyć można wówczas się mógł powrót do stanu początkowego, jeżeli „anomalia" tegoż jest znaczna. Miarą anomalii zaś jest stosunek (odchylenia początkowego z pozycyi równowagi) do „średniej fluktuacyi."

Wypada jednak wspomnieć pewne zastrzeżenie:

Nie śmiemy bowiem bynajmniej utrzymywać żeby nieodwracalność wszystkich zjawisk fizycznych zawsze w ten sposób się tłumaczyć musiała. Sądzimy że podciągnięcie zjawisk elektrycznych pod prawidła mechaniki statystycznej — jedynie z tego powodu że zasadom prawa dają się ująć w formę zasady Hamiltona — jest bardzo ryzykowne (nie jest usprawiedliwione), gdyż (Przypuszczając nawet teoryę „kwantów") zależą one jinnu od pewnych założeń,

W mechanice statystycznej zawsze mamy do czynienia ze systemami skończonymi i o skończonej liczbie stopni swobody; tu zaś n.p. promieniowanie w przestrzeni nieskończonej pozostaje tej sprawie już [illegible] nieodwracalność wszelkich zjawisk, w których promieniowanie występuje.

Znamy zresztą pewną kategoryę zjawisk, które przypuszczalnie wyłączone są z zakresu [illegible] (uchodzić mogą za prototyp właściwej nieodwracalności: rozkład promieniotwórczy atomów. Rozkład ten następuje nietylko wyłącznie jednokierunkowo, ale w ogóle z prędkością zupełnie niezależną od zewnętrznych (dotąd znanych) czynników, tak jak gdyby każdy atom danej substancyi zawsze (niezmienne posiadał) prawdopodobieństwo rozkładu.

Zjawiska tego rodzaju wychodzą oczywiście zupełnie po za obręb poprzednich rozważań. Jednak i w nich, jakoteż w kategoryi zjawisk w których udział przyjmują drobiny, muszą wystąpić fluktuacye jak w każdem zjawisku drobino-atomowem i będą one dostrzegalne, o ile udział przyjmujących atomów lub niezbyt dużych, ich liczb się daje odróżnić. P. Nadzwyczajna czułość metod zastosowanych przy badaniach promieniotwórczych umożliwia, jak wiadomo, nietylko skonstatowanie zmian w liczbie atomów rozkładających się w jednostce czasu, ale nawet śledzenie rozkładu pojedyńczych atomów. Pierwszy zajął się temi zjawiskami Schweidler i pokazał że ten sam wzór ( ), który wyprowadziłem dla prawdopodobieństwa pobytu pewnej liczby drobin w danej przestrzeni, stosuje się również do prawdop. rozkładu pewnej liczby atomów w danym czasie. Nie możemy na tem miejscu wejść w bliższe rozważanie nadzwyczajnie ciekawych badań Rutherforda, Regenera, E. Meyera i.i., które znakomicie wydoskonaliły metody doświadczalne w tym zakresie i uzupełniły

~~Niestety~~ Tylko z wyrzeczeniem indeterminizmu i dowód tego statystyczny. Teraz na odwrót wnioski o ograniczeniu termodynamiki.

Twierdzenie klasycznej termodyn. ~~wyrażone~~ wyżej można wyrazić w różne formy (w ~~konsekwencji~~ ustalonej równowadze) jak np.
Ciepło nie może samo przez się przejść z ciała zimn. do ciepł. Niemożliwe jest perpetuum mobile II rodzaju.
Entropia systemu izolow. nie może się z czasem zmniejszać.

teoretycznie powinien tego rodzaju zjawisk. Wspomnieć wypada jednak jeszcze o niezmiernie ciekawych badaniach [46]

(dwóch autorów) Joffego i E. Meyera, którzy udowodnili [illegible] stosując znaną metodę Millikana [illegible] zjawisko

skonstatowali [illegible] przy fotoelektrycznym rozkładzie atomów.

W zakresie termodynamicznych zjawisk zaś nie wspomniany (metodami [illegible] tak [illegible] ciekłym) i fluktuacye (zachodzące w przyrodzie)

zjawisk [illegible] niedoświadczalnych [illegible] pozostają [illegible] niedostępne. Istnieją jednak pewne wypadki,

które i tutaj nadawałyby się do (analogicznych) badań doświadczalnych, a mianowicie [illegible]

[illegible] zjawiska przyczyną w których fluktuacye [illegible] zjawisko

analogiczne do epidemii lub lawiny; (i tym samem wyniku statystycznego) [illegible] („przypadek" wielkie [illegible])

Do tej kategoryi należą: eksplozye, krystalizacya z cieczy przechłodzonej, wrzenie cieczy przegrzanej i t.p.

Istnieją na to już pewne zarysy teoryi (jak np. prace Tammanna nad zjawiskami krystalizacyi)

ale pozostaje jeszcze obszerne pole do systematycznych badań z punktu widzenia teoryi prawdopodobieństwa.

Krytyka dowodów zasad termodynamiki

Fluktuacye a termodynamika

Znaczenie dla t

Czy istnieją sprzeczności

Istotna rola w wyprowadzeniu II zasady

Sprzeczność między termodynamiką a statystyką

Wadliwość (w wyprowadzeniu) zasad termod.

Wynik badań doświadczalnych poprzednio omawianych oraz rozważań teoretycznych jest w każdym

razie fatalny dla stanowiska termodynamiki dogmatycznej, utrzymującej że zasada Carnota jest bezwzględnie

ścisła. Poznaliśmy cały szereg zjawisk fluktuacyjnych w których bezpośrednio obserwować można wypadki

sprzeczne z ową zasadą ((podnoszenie się cząstki ponad dno naczynia wskutek ruchów Browna, tworzenie się różnic

potencjału z ustawieniem się przy mechanicznej kontaktu elektr. ośrodka otaczającego)

Wykazaliśmy także powody dla czego mimo to powinien makroskopijne zjawiska, z reguły zgodne są z ową

zasadą. [illegible] tendencye bezwzględnej i [illegible]

(Klasyczna termodynamika jest systemem o [illegible] strukturze bezwzględnie [illegible]

Rank powiada:

Jeżeli choć jedno zjawisko istnieje w którym

Czy możliwe jest perpetuum mobile?

Powiedzieliśmy więc że tendencya [illegible] musi się bezwzględnie ściśle.

Czy zatem druga zasada termodynamiki jest pozbawiona wszelkiej wartości? Czy zatem możliwe

jest perpetuum mobile (drugiego rodzaju), przyrząd bezustannie produkujący pracę kosztem ciepła otoczenia?

Zupełnie wiele z nich [illegible] badaniem ruchów Browna i.t.d. się [illegible]

(Niektórzy autorowie (Lippmann, Svedberg, Ostwald, Rehouse) wypowiedzieli [illegible] się wyprowadzić.

Między innemi np. Svedberg i Lippmann podają nawet konstrukcye takich (fikcyjnych) przyrządów.

Rzecz wydaje się w zasadzie bardzo prostą. Wystarczy jeśli [illegible]

[illegible] przyrząd „jak przepuszczalny" w [illegible] znaczeniu tego słowa [illegible]

zaopatrzony [illegible], dowodzący wszystkie przejścia z jednej strony na drugą ale nie na odwrót.

Musiałaby się (automatycznie) różnica koncentracyi [illegible] którą użyć by można jako bodźca do poruszania maszyny.

Jeszcze prostsza byłaby konstrukcya jeżeli [illegible] zwierciadełko [illegible] na [illegible] przyrządu (8

Fluktuacje w zjawiskach
istotnie lub pozornie „nieodwracalnych"

umieszczony koło zębate, (zapadką, który pozwala mu) tylko obracać się w jedną stronę. a połączony z nim zatrzask

Automatyczne fluktuacye zapadki zatem obracać koło jednostronnie i wzgl. skręcać włókna przedstawiałoby twór (źródło pracy, które n.p. za pomocą połączonego z) górnym końcem włókna mogłoby wszystko wyciągnąć.

Sądzimy jednak że konstrukcya takiego przyrządu jest niemożliwa ze względów zasadniczych, a w obu wymienionych przykładach sedno rzeczy tkwi w (wrażliwości czy zatrzasku. niemożliwości sporządzenia takich) wykonuje sam ruchy ruch Browna i wskutek tego nie może działać.

Przyrząd tego rodzaju (w wszystkich warunkach funkcyonuje) w ten sposób że dlatego bo w stanie równowagi pozostaje w pozycyi (względnie) minimalnej energii potencyalnej. Jeśli zaś wogóle może działać wobec słabych impulsów ruchu Browna, (sprężyny unieruchomiające muszą) być tak wiotkie, że ten więcej własny ruch Browna owego zatrzasku musi się uwydatnić — a wskutek tego zatrzask wogóle nie będzie funkcyonować jednostronnie. Nastąpi po prostu rozkład wszystkich możliwych pozycyj według prawa ( ), które każdy tego rodzaju mechanizm obejmować musi jako szczególny wypadek.

Możnaby jeszcze pomyśleć o sporządzeniu perpet. m. drugiego (wbrew drugiej formie II zasady) (tak aby ciepło) zbierało się sprowadzało w pewnem ciele i podnosząc powodując w niem wzrost temperatury mogło służyć jako źródło pracy. Tak np. (oczywiście między kilkoma w styczności będącemi ciałami A B C muszą) zachodzić fluktuacye ciepła i możnaby niewątpliwie dowolne ilości ciepła z ciała A przenosić za pomocą pośrednika B na ciało C gdyby się (obserwując wciąż stan cieplny tych ciał) (w odpowiednich momentach) je łączyło lub rozdzielało, gdy właśnie przypadkowo pożądana fluktuacya wystąpiła.

Byłoby to istotne perpetuum mobile, ale funkcyonować mogłoby tylko przy udziale, wymagałoby ono istoty w każdej chwili znającej stan owych ciał oraz zdolnej wykonywać dowolnie przesunięcia także bez bez rozproszenia energii. Powracamy tu (w nieco zmienionej postaci) do słynnej koncepcyi „demona" Maxwella, który również i w poprzednio omawianych przykładach podobną by mógł rozwinąć działalność. System mechaniczny rządzony przez „demona" wychodzi poza obręb mechaniki statystycznej gdyż nie będzie to system podlegający uwarunkowanym związkom czasowo niezmiennym.

Żadne zaś „automaty", ani mechaniczne ani elektryczne, nie mogą zastąpić takiego demona.

Rozważając różne zmierzające się pomysły na automatyczne perpet. m. z reguły znajdzie się zasadniczy błąd w tem, że zapomniano o tem że automatyczne fluktuacye, stąd, są zupełnie przypadkowe, zatem dla różnych części systemu niezależne, oraz że wielkość ich zależy tylko od wielkości zmian energii, a nie od żadnych innych ubocznych czynników.

Rozważania tego rodzaju oczywiście nie mogą wcale dowodzić niemożliwości perp. m. One tylko mogą nam uprzystępnić zrozumienie na czem polega niemożliwość konstrukcyi które na pierwszy rzut oka istnieniu fluktuacyi wydają się uzasadnione, dla czego taki przyrząd nie może istnieć, a jako dowód uważamy jedynie owe zgodny

rozwiązania ogólnej mechaniki. Które nie polegają na żadnych założeniach co do specjalnej konstrukcji systemów]

Sądzimy zatem że trzeba utrzymać w mocy twierdzenie o niemożliwości p. p. jeżeli się przez wyrażenie to rozumiemy przyrząd wytwarzający stale pracę kosztem ciepła otoczenia.

Niewątpliwie przyrząd taki może funkcjonować przypadkowo przez jakiś pewien czas, wogóle oczekiwać należy że można zdobyć kosztem ciepła otoczenia dowolnie wielki zapas pracy — jeżeli się skorzystać umie z odpowiedniej okazji, ale czas do tego potrzebny wzrasta tak niewspółmiernie z wielkością owej ilości pracy że stosunek pracy do czasu, czyli dzielność takiego „perpetuum" jest zero. (dąży do zera dla nieskończenie długiego czasu)

$$\lim \frac{A}{t} = 0$$

W tej formie wypowiedziana zasada Carnota pozostaje ważną, podczas gdy owe inne formy ( ) odrzucające dodatek „perpetuum", tzw. nie kładące nacisku na ciągłą trwałość działania stanowczo są błędne.

Nie ukróca to oczywiście w niczem praktycznego znaczenia termodynamiki dla praktyki codziennej, z powodów wyłuszczonych poprzednio. Sądzimy że powinno się stanowczo porzucić sposób metodę dotąd jeszcze używaną: wygłaszania zasad termodynamiki jako podstawy naszego światopoglądu fizycznego — a później natychmiast ograniczania zakresu ich ważności przez wyłączenie zjawisk mikroskopijnych jak ruchy Browna i td. Postępowanie takie jest nietylko niezadawalające z filozoficznego stanowiska ale ma też niedogodność że niepodobna podać granicy między zjawiskami mikro- a makroskopijnemi.

Nie można się powołać na podobne postępowanie wobec zasad mechaniki, które doznają także modyfikacji, są one także tylko z przybliżeniem ważne. Nie tylko że kryteryum ścisłości zasad mechaniki nie jest bynajmniej tak stanowczo rozstrzygnięte jak kryteryum powyższe [*) zmienność masy jest pewna tylko dla elektronów] ale w każdym razie w mechanice podać można wyraźne kryteryum: wielkość stosunku prędkości ciała ruchomego do prędkości światła — rozstrzygające o dokładności jej praw.

Natomiast w przyjętej kategorii intuicji całej masy zjawisk „mikroskopijnych" fluktuacyj które jednak uwidoczniają się w skutkach niewątpliwie makroskopijnych. Przytoczymy tylko np. opalescencję cieczy i parów, zdolność interferencyjną światła (szerokość linij widmowych §), zależność współczynnika namagnesowania oraz skręcenia magneto-optycznych płaszczyzny środków od natężenia pola magnetycznego itd.

Dlatego sądzimy że twierdzenia i strukturę logiczną całej termodynamiki powinno się tak zmienić ; wypowiedzieć w formie o tyle skromniejszej ; ostrożniejszej aby nie wchodziły w konflikt z faktami odkrytemi i niewątpliwie twierdzeniami teoryi kinetycznej.

Oczywiście byłby naturalnie pomysł konstrukcji bezpośredniej polegającej na tem, żeby ruchy Browna, wykonywanych przez jakieś cząstki, [illegible] użyć do ogrzewania ~~[illegible]~~ jakiejś cieczy — bo powstałyby w tej cieczy fluktuacje dodatnie i ujemne ciepła koło tej samej wartości średniej, i tylko wielkość tych fluktuacyj oraz wielkość ruchów Browna mogłyby się zmienić. Ale

Poprawniejsze sformułowanie II zasady

§ Dalszy rozwój teoryi przez uwzględnienie „kwantów". Rozważania (i doświadczenia) teoretyczne, które w niniejszej pracy przedstawiliśmy, składają się na stworzenie jednolitego obrazu zjawisk termodynamicznych z punktu widzenia mechaniki statystycznej. Nie tylko konstatujemy prawo ważności termodynamiki dawnej dogmatycznej, ale poznajemy szereg pojęć (średnie fluktuacye, ruchy Browna, czas powrotu) które określają ilościowo różnice zachodzące między [illegible] od wyidealizowanego już obrazu termodynamicznego. Musimy jednak na sam koniec podkreślić jeszcze jeden brak zasadniczy tych rozważań: opierały się one na zasadzie ekwipartycyi energii; nie uwzględniały one teoryi kwantów. Punktem wyjścia było [illegible], a następnie zasada ekwipartycyi, [illegible] teoretyczne [illegible] braki, [illegible] w którym już przy niektórych miejscach wspominaliśmy. Wiemy dzisiaj że w tych [illegible]

Nie sądzę żeby w obrębie zjawisk tu traktowanych [illegible] teoryi kwantów spowodować mogła zmiany [illegible] o ile są dotąd bezpośrednio doświadczalnie wykluczone. Jak dotychczas sprawdzenie kwantów okazało się konieczne przy zjawiskach drgających i w tych wypadkach cząstki [illegible] energii ε określone są przez częstość drgań, zależą od

$$\varepsilon = \nu h \quad \text{przyczem} \quad h = 10^{-27}$$

Możnaby zatem teoryę pod tym względem uzupełnić w przypadku ruchu drgającego pod wpływem sił sprężystych...

Średnie fluktuacye w tym przypadku odpowiadają pracy rzędu 10^{-14} ergów, zatem atomistyczna struktura energii odgrywałaby znaczniejszą rolę dopiero w razie gdyby częstości ν była rzędu 10^{13}. We wszystkich przypadkach bezpośredniej obserwacyi dostępnych [illegible] wnioskować o tym możemy że energia będzie wystarczająco [illegible] aby najmniejsza zmiana energii nie [illegible] się wcale, wszystkie z tej tak niedostrzegalne przejawiała struktury względnej.

Nie można jednak zaprzeczyć że samo przeświadczenie iż istnieją granice ważności teoretyczne naszego porządku, takie granice ważności i porządne sposoby uzupełnienia obrazu pewne w razie niepewności. Pozostają tu zatem jeszcze pewne otwarte tematy związane z najściślejszymi rozpatrywaniami fizyki dawniejszej. Teorya kwantów otwiera zatem różne możliwości hipotetycznego wykończenia budowy pojęć wspomnianych w obrębie zjawisk na razie jeszcze nieznanych i nie uzupełnionych. Zadaniem przyszłości będzie bliższe zbadanie zjawisk fluktuacyjnych z tego stanowiska. Trudno jednak kusić się o systematyczną budowę teoretyczną dopóki sama teorya kwantów spoczywa na tak chwiejnych podstawach logicznych, że o systematycznym wcieleniu jej w system fizyki jeszcze myśleć nie [illegible]

Właściwie trzebaby bowiem z gruntu zmienić podstawy i mechaniki statystycznej zastąpić elektrodynamiką albo elektroniką statystyczną — ale to jest rzeczą dalekiej przyszłości.

Na razie zrobiono jeden wielki krok naprzód przez dotychczasowe badania zjawisk fluktuacyjnych, a dalszy jest już widoczny cel ku któremu w dalszym ciągu należy dążyć.

[Kartka ta jak wszystkie z poprzedniej [illegible] z względu [illegible]] ale zaczyna [illegible] przy pisaniu poprzedniej]